

UNIVERSITE DE GENEVE
Section Chimie

FACULTE DES SCIENCES
PROFESSEUR R. MONNIER

ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE
DE CERTAINS HYDRURES DE METAUX DE TRANSITION
EN VUE DE LEUR APPLICATION COMME MASSE ACTIVE
DE L'ELECTRODE NEGATIVE DANS DES BATTERIES SECONDAIRES

THESE

présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de Docteur ès sciences chimiques

par

Manfred A. GUTJAHR

de

KARLSRUHE
(Allemagne)

Thèse No 1682

Genève

1974
Edition Bâttelle

UNIVERSITE DE GENEVE
Section Chimie

FACULTE DES SCIENCES
PROFESSEUR R. MONNIER

ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE
DE CERTAINS HYDRURES DE METAUX DE TRANSITION
EN VUE DE LEUR APPLICATION COMME MASSE ACTIVE
DE L'ELECTRODE NEGATIVE DANS DES BATTERIES SECONDAIRES

THESE

présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de Docteur ès sciences chimiques

par

Manfred A. GUTJAHR

de

KARLSRUHE
(Allemagne)

Thèse No 1682

Genève

1974
Edition Battelle

La Faculté des Sciences, sur le préavis du professeur ordinaire R. MONNIER, directeur de thèse et d'une Commission composée du professeur E. SCHMIDT (Université de Berne) et du Docteur J. AUGUSTYNSKI (Faculté des Sciences) autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

Genève, le 15 octobre 1974

Le Doyen :

Thèse 1682

Jean MULLER



Les recherches faisant l'objet de la présente thèse ont été effectuées au cours des années 1969-1972, sous la direction du Professeur Robert MONNIER, dans les laboratoires de chimie et d'électrochimie techniques de l'Université de Genève.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici ma gratitude envers tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont aidé dans ces recherches, mes remerciements allant tout d'abord au Professeur R. MONNIER, pour l'intérêt constant dont il a fait preuve à l'égard de ces travaux, pour ses conseils judicieux et pour l'aide qu'il m'a apportée.

Je remercie vivement Monsieur le professeur E. SCHMIDT, de l'Université de Berne, qui a très aimablement accepté de faire partie du jury de cette thèse. Je voudrais exprimer toute ma gratitude à Messieurs les Dr. J. AUGUSTYNSKI et Dr. P. TISSOT pour les suggestions et les conseils qu'ils m'ont prodigués. Ma reconnaissance s'adresse également au Professeur H.J. FÖRSTER et au Dr. H. SÄUFFERER pour m'avoir permis d'utiliser quelques résultats obtenus dans le cadre d'une recherche entreprise pour la Société Daimler-Benz/Stuttgart.

Je voudrais exprimer également toute ma sympathie et ma reconnaissance à l'ensemble de mes anciens collègues du groupe d'électrochimie de l'Institut Battelle à Genève ainsi qu'à la direction de l'Institut Battelle qui m'a soutenu dans l'accomplissement de ce travail.

A ma femme et à mes enfants

SOMMAIRE

Page

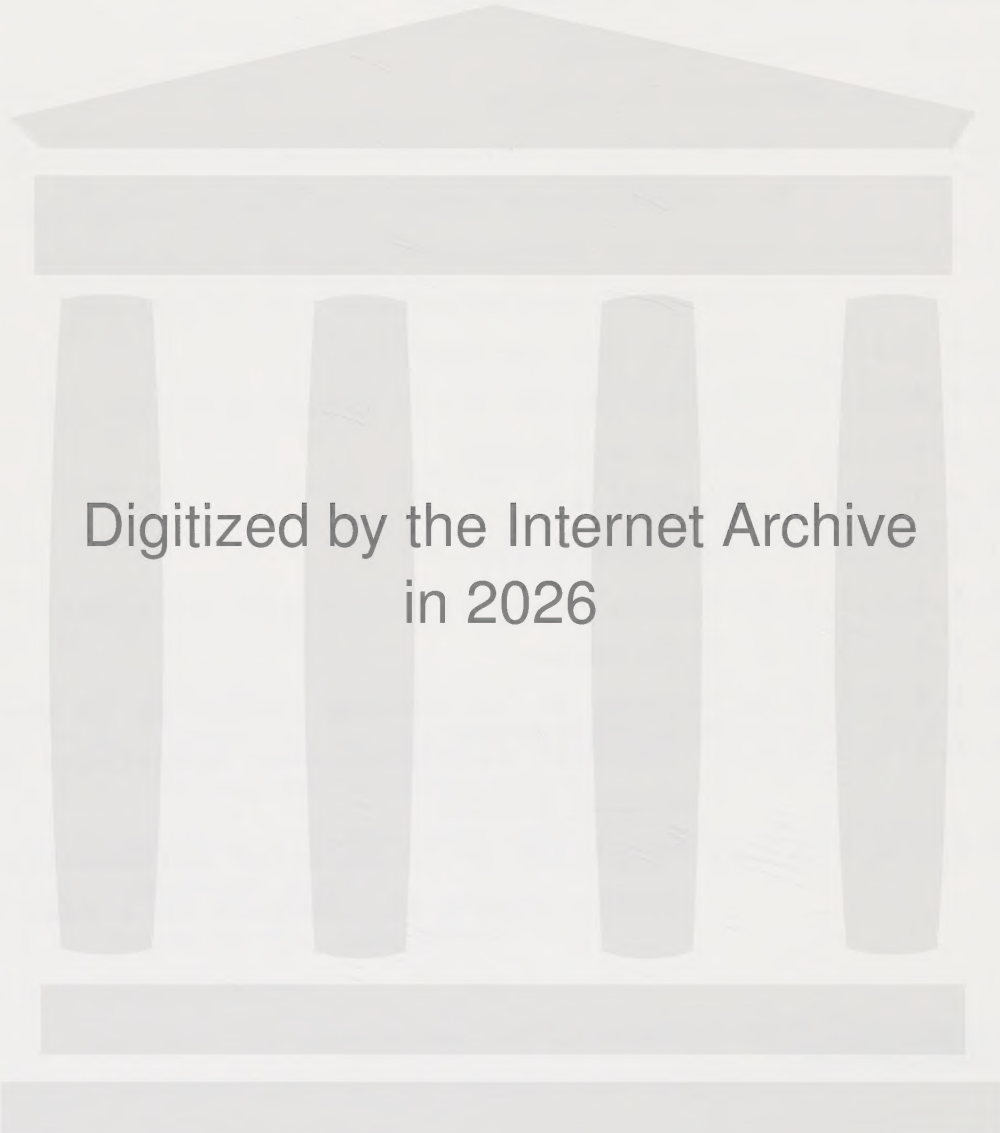
1	1. INTRODUCTION
1	1.1. Objet de l'étude
2	1.2. Arguments en faveur du développement de nouveaux types d'accumulateurs
4	1.2.1. Batteries de traction - état actuel - caractéristiques
5	1.2.2. Piles à combustible satisfaisant les besoins de la traction
6	1.2.3. Les hydrures métalliques comme réservoir d'hydrogène
10	1.2.4. Electrodes positives destinées aux accumulateurs utilisant des électrodes à hydrure
12	2. PARTIE THEORIQUE
12	2.1. Aspect thermodynamique
16	2.2. Aspects cinétiques
16	2.2.1. Vitesse de réaction - courant d'échange
18	2.2.2. Mécanisme de l'électrode à hydrure
19	2.2.3. Influence de l'électrolyte sur le fonctionnement de l'électrode à hydrure
22	3. PARTIE EXPERIMENTALE
22	3.1. Technique opératoire
22	3.1.1. Méthodes de préparation des hydrures et des électrodes
22	3.1.1.1. Masses actives
22	3.1.1.1.1. Préparation des alliages binaires

22	3.1.1.1.1.1. Fusion
24	3.1.1.1.1.2. Frittage
24	3.1.1.1.1.2.1. Installation expérimentale
25	3.1.1.1.1.2.2. Opération
26	3.1.1.1.2. Hydrogénation des alliages
27	3.1.1.2. Electrodes
27	3.1.2. Montage expérimental
29	3.1.3. Mesures électrochimiques standard
32	3.2. Etudes préliminaires
32	3.2.1. Hydrures d'éléments
33	3.2.2. Hydrures d'alliages
33	3.2.2.1. Critères de choix, conditions de mesure
34	3.2.2.2. Résultats
39	3.3. Etude détaillée du système Ti-Ni-H
39	3.3.1. Analyses de la structure et de la stoechiométrie
39	3.3.1.1. Structure
42	3.3.1.2. Stoechiométrie
42	3.3.1.2.1. Rapport $TiNi/Ti_2Ni$
43	3.3.1.2.2. Mesure de la quantité d'hydrogène absorbée
45	3.3.1.2.3. Isothermes d'absorption
48	3.3.2. Capacités coulombiques spécifiques des composés Ti-Ni-H
48	3.3.2.1. Composés purs
50	3.3.2.2. Mélange des composés
53	3.3.2.3. Conclusions
54	3.3.3. Analyses du mécanisme de transfert de l'hydrogène
54	3.3.3.1. Analyse par diffraction aux rayons X
55	3.3.3.1.1. Composés purs
60	3.3.3.1.2. Mélange des composés
60	3.3.3.1.3. Mélanges de composés obtenus par frittage in situ
62	3.3.3.2. Discussion des résultats

63	3.3.3.3. Variation du potentiel en fonction de l'état de charge
67	3.3.3.4. Résumé
69	3.3.4. Caractéristiques électrochimiques
70	3.3.4.1. Variation du potentiel en fonction de l'état de charge
73	3.3.4.2. Caractéristiques potentiel-courant ($V = F(i)$)
75	3.3.4.3. Effet de la température
77	3.3.4.4. Courant d'échange
79	3.3.4.4.1. Méthodes de mesure
80	3.3.4.4.1.1. Impulsions potentiostatiques sur électrodes poreuses en l'absence de réactions électrochimiques
82	3.3.4.4.1.2. Impulsions potentiostatiques en présence d'une réaction électrochimique sur électrode
83	3.3.4.4.1.2.1. Calcul des surtensions
88	3.3.4.4.1.2.2. Détermination de la résistance ohmique
89	3.3.4.4.1.3. Détails techniques
89	3.3.4.4.1.3.1. Appareillage
90	3.3.4.4.1.3.2. Mode opératoire
90	3.3.4.4.1.3.2.1. Mesure de la résistance de transfert
92	3.3.4.4.1.3.2.2. Résultats
95	3.3.4.4.1.3.2.3. Mesures de la surface réelle de la masse active de l'électrode
98	3.3.4.4.1.3.2.3.1. Capacité différentielle spécifique de la double couche
99	3.3.4.4.1.3.2.3.2. Variation de la capacité différentielle de la double couche en fonction de l'état de charge

102 4. CONCLUSIONS

104 5. BIBLIOGRAPHIE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545902_0004

1.

INTRODUCTION

1.1. Objet de l'étude

Dans le cadre de ce travail, nous avons étudié l'hydrogénation et la déshydrogénation électrochimique de certains hydrures métalliques. Les essais ont porté sur les hydrures d'alliages de la première période de transition et notamment ceux du titane et du nickel. L'objectif de l'étude était de trouver un hydrure dont l'hydrogène peut être échangé électrochimiquement d'une façon réversible et avec un rendement suffisamment important pour que l'hydrure puisse être pris en considération comme masse active d'une électrode négative.

L'étude a été effectuée en quatre étapes successives :

- 1ère étape : étude préliminaire d'un grand nombre de différents composés en vue de la sélection des systèmes les plus prometteurs ;
- 2ème étape : études approfondies des meilleurs systèmes ;
- 3ème étape : détermination des mécanismes réactionnels à l'état solide ;
- 4ème étape : détermination de certaines caractéristiques électrochimiques des hydrures sélectionnés.

1.2. Arguments en faveur du développement de nouveaux types d'accumulateurs

Depuis quelques années, on observe un intérêt croissant pour le développement de nouvelles sources électrochimiques d'énergie et notamment des batteries rechargeables. Cet intérêt se reflète dans le nombre considérable de publications sur ce sujet (par ex. : Power Sources Symposium Brighton 1968, 1970, 1972. On peut citer différentes raisons de cet intérêt dont les plus importantes sont :

- l'épuisement prévu des réserves en plomb d'ici quelques dizaines d'années, ainsi que
- le besoin d'une source électrochimique d'énergie pour la traction.

A l'heure actuelle, il n'existe pas vraiment de solutions de remplacement pour l'accumulateur au plomb qui occupe la première place dans le monde entier à cause de sa fiabilité, de sa robustesse et surtout de son prix peu élevé. Les accumulateurs alcalins tels que Cd/NiO(OH) et Fe/NiO(OH) possèdent d'excellentes caractéristiques électrochimiques mais leur coût est cinq à huit fois plus élevé. Les réserves mondiales en plomb sont de l'ordre de 91 millions de tonnes (1) ; si la consommation actuelle est maintenue, ces réserves se trouveront épuisées d'ici 21 à 26 ans (1, 2). La consommation mondiale de plomb dans les accumulateurs au plomb s'élevait en 1971 à 39,3 % de la production total de ce métal (3).

TABLEAU 1

Caractéristiques des batteries secondaires destinées à la traction électrique

Système	Densité d'énergie pratique (Wh/kg)	Rayon d'action (km)	Désavantage
Systèmes classiques :			
Pb/PbO ₂	10 - 35	50	Rayon d'action trop limité, réserves en matières premières limitées
Fe/NiOOH	15 - 22	50	"
Cd/NiOOH	25 - 35	70	", prix
Zn/AgO	70 - 130	80 - 160	Prix, durée de vie trop limitée
Cd/AgO	35 - 55	60 - 80	"
Systèmes en développement :			
Zn/air	90 - 180	130 - 180	Rechargeabilité très limitée, durée de vie limitée
Na/S	200	200	Risque de l'explosion en cas d'accident, corrosion de contacts, température élevée (300-400°C), prix de l'électrolyte
Li/Cl ₂	300	200 - 300	Prix, risque d'explosion en cas d'accident, température élevée (300-400°C), corrosion
Moteur à combustion, 120 kWh dans le réservoir	375	400 - 500	Pollution, bruit

1.2.1. Batteries de traction - état actuel - caractéristiques

La densité d'énergie (Wh/kg) constitue le critère essentiel pour le choix des batteries destinées à la traction électrique. Le rayon d'action d'un véhicule électrique est déterminé en effet par la quantité d'énergie stockée par unité de poids. Les batteries classiques limitent ce rayon d'action à 50 km (environ) à cause de leur faible densité d'énergie (Tableau 1). Les batteries utilisant des électrodes positives à l'oxyde d'argent possèdent des densités d'énergie satisfaisantes mais leur application se heurte au prix élevé de l'argent qui est déterminé par les réserves limitées des minerais d'argent. Les problèmes liés à la réalisation technique des systèmes lithium/chlore et sodium/soufre sont loin d'être résolus. Les deux systèmes font appel à des électrodes de métal alcalin fondu ce qui augmente considérablement le risque d'explosion lors d'un accident (réaction avec l'eau). De plus, le coût élevé de la fabrication de l'électrolyte solide en β -alumine (système Na/S) d'une part et le prix du lithium d'autre part constituent des obstacles sérieux à l'application de ces deux systèmes.

Le système le plus prometteur semble être celui constitué par le couple zinc/air. L'utilisation des électrodes dispersées (4) résout le problème de formation de dendrites ainsi que celui de la variation dimensionnelle de l'électrode de zinc au cours du cyclage. Cependant, le système hydraulique reste délicat car il faut pomper l'électrolyte et le faire circuler dans chaque cellule. De plus, les réserves mondiales en zinc sont également relativement limitées. Selon des estimations récentes, ces réserves seront épuisées d'ici 20 à 30 ans (2).

1.2.2. Piles à combustible satisfaisant les besoins de la traction

Ces dernières années, le développement de piles à combustible en vue d'atteindre des densités d'énergie et de puissance élevées, ainsi qu'un haut degré de fiabilité a fortement progressé. Les meilleurs résultats ont été réalisés avec des piles utilisant l'hydrogène comme combustible. L'hydrogène peut être obtenu relativement bon marché selon différents procédés ($0,08 \text{ Fr.s./m}^3$ *, ce qui représente environ $0,06 \text{ Fr.s./kWh}$). Les piles à combustible utilisant l'hydrogène ont déjà prouvé leur fiabilité lors des différentes expéditions spatiales. Pour ce genre d'applications, l'hydrogène est stocké sous forme liquide. Ce stockage à basse température ne peut cependant pas être envisagé pour des applications de traction terrestre car il est trop onéreux et le réservoir ne remplit pas les conditions indispensables de fiabilité et de sécurité. L'énergie nécessaire pour la liquéfaction de l'hydrogène est de $12,3 \text{ kWh/kg H}_2$ (5). Les problèmes relatifs au réservoir concernent surtout sa fabrication peu coûteuse, sa stabilité mécanique et un "super-isolant" calorifique.

L'alternative suivante peut être envisagée :

- stockage d'hydrogène sous pression élevée (environ 200 bars) dans des bouteilles d'acier ;
- stockage d'hydrogène dans des hydrures métalliques.

* préparation à partir du charbon selon Dr. Ambros, Mannheim, Conférence 1973 chez Daimler-Benz AG, Stuttgart.

La première solution a été appliquée à l'électrotraction par Kordesch (6) (UCC)*. Elle a dû être abandonnée à cause du poids élevé du réservoir. Par contre, le stockage d'hydrogène dans des hydrures métalliques présente des avantages intéressants. Meijer, Knijpers et van Mal (7, 8) ont proposé les hydrures de LaNi_5 et de SmCo_5 comme réservoir de combustible pour un moteur Stirling. Des voitures équipées d'un tel réservoir à hydrure pourraient atteindre théoriquement des rayons d'action de l'ordre de 200 km. Le rendement thermique d'un tel système de traction a été estimé à 30-40 %. Le rendement énergétique des piles à combustible s'élève par contre à 50-69 % (9) ; les pertes dans le système électronique et dans le moteur électrique y sont déjà comprises. Pour une application dans la traction, il apparaît donc plus intéressant de transformer directement l'énergie dégagée lors de la synthèse de l'eau en énergie électrique au moyen des piles à combustible.

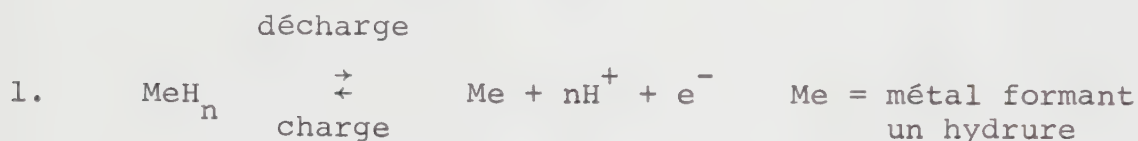
1.2.3. Les hydrures métalliques comme réservoir d'hydrogène

Les hydrures cités plus haut contiennent du lanthane et du samarium, des éléments très rares et très chers qui ne peuvent pas être pris en considération pour une application technique. Par contre, il existe des éléments appartenant au groupe des métaux de transition, moins rares, qui forment des hydrures bien connus, dans lesquels l'hydrogène est localisé dans les interstices du réseau. Parmi ceux-ci, le titane est particulièrement répandu et relativement bon marché.

* Union Carbide Corporation

La quantité d'hydrogène absorbée dans les réseaux de ces hydrures peut atteindre des valeurs considérables. Certains métaux peuvent absorber jusqu'à deux atomes d'hydrogène par atome de métal (TiH_2 , ZrH_2 , NbH_2 , etc.) ; pour certains métaux de terres rares ou de transition, on atteint même un rapport métal/hydrogène de 1 à 3 (LaH_3 , CeH_3 , VH_3 , etc.). (Tableau 3).

En admettant que tout l'hydrogène emmagasiné dans les hydrures peut être déchargé électrochimiquement selon la réaction (1)



nous avons calculé les capacités coulombiques de certains composés de ce type. Les valeurs obtenues sont dans certains cas égales voire supérieures à celles des électrodes employées dans les batteries électrochimiques actuelles. Le Tableau 2 résume quelques exemples caractéristiques :

Tableau 2

Comparaison de capacités coulombiques théoriques des électrodes à hydrures et des anodes classiques considérant que dans les premières tout l'hydrogène peut être utilement désorbé.

Composé	Capacité coulombique	
TiH_2	1072	Ah/kg
ZrH_2	578	Ah/kg
LaH_3	567	Ah/kg
$\text{Ti}_2\text{NiH}_{2,5}$	421	Ah/kg
Zn	820	Ah/kg
Cd	477	Ah/kg
Pb	259	Ah/kg

Dans la plupart des hydrures métalliques, l'hydrogène se trouve fortement lié. La désorption de l'hydrogène ne commence qu'à des températures élevées (300 à 1000°C). Cependant, il est possible que, comme dans le cas des hydrures, LaNi_5 et SmCo_5 , la température de désorption puisse être abaissée jusqu'à température ambiante par formation d'un alliage avec un deuxième élément. Un choix judicieux du deuxième élément pourrait également permettre de réaliser la transformation électrochimique directement à la surface de l'hydruire. Dans ce cas, l'hydruire constitue en même temps le réservoir et l'électrode. L'électrode-réservoir se trouve ainsi directement immergée dans l'électrolyte de l'accumulateur, ce qui fait que les problèmes de la construction de

l'électrode se trouvent simplifiés étant donné qu'il s'agit d'un système à double contact : électrode/électrolyte au lieu d'un triple contact : gas/électrode/électrolyte réalisé dans les piles à combustibles.

A notre connaissance, il n'existait, au début de cette étude, aucune publication sur l'emploi des hydrures métalliques comme électrode négative d'accumulateur. Il était donc nécessaire d'effectuer une série d'essais préliminaires afin de choisir les systèmes les plus prometteurs. Seuls étaient considérés comme prometteurs, les hydrures ayant une capacité coulombique théorique élevée et dont le prix de matière première et de préparation ne dépasse pas ou du moins pas sensiblement celui des métaux couramment utilisés comme matériaux d'électrode dans les accumulateurs existants.

Les prix de la matière première et de la production limitent le nombre des hydrures intéressants à quelques-uns seulement. Les hydrures de métaux alcalins et alcalino-terreux sont thermodynamiquement instables dans les électrolytes aqueux. Ni les métaux nobles du groupe VIII A, ni les terres rares ne peuvent être considérés pour des raisons économiques. Il en est de même pour les hydrures du niobium, du tantale et de l'hafnium. Le tableau 3 fournit la liste des hydrures qui peuvent entrer en ligne de compte, à savoir : ceux de titane, de vanadium, de chrome et avec restriction celui de zirconium. L'existence des hydrures du nickel et du cuivre est incertaine et ils ne seront donc pas considérés.

1.2.4. Electrodes positives destinées aux accumulateurs utilisant des électrodes à hydrure

L'association dans des accumulateurs des électrodes à hydrure avec des électrodes à air conviendrait bien du point de vue de la densité d'énergie. En effet, il est aujourd'hui possible de préparer ces électrodes avec un poids spécifique de l'ordre de 100 à 200 mg/cm². Les matières premières telles que le charbon actif et le nickel entrant dans la composition de ces électrodes sont relativement bon marché. L'électrode à hydrure combinée avec l'électrode à air fournit sous un courant de 50 mA/cm² une tension aux bornes de l'ordre de 0,8 V (cf. (6)). L'emploi de l'oxygène de l'air comme comburant est très intéressant puisqu'il ne faut ni le stocker ni le transporter. L'électrode positive se trouve ainsi très allégée ce qui diminue d'autant le poids total de la batterie.

L'emploi d'une électrode à air comme cathode permet donc la construction de batteries à densité d'énergie (Wh/kg) élevée à condition de maîtriser les problèmes techniques d'un tel système. Il s'agit principalement de réaliser une électrode à air favorisant les contacts triples gaz/solide/liquide (électrolyte) et de résoudre le problème de la corrosion de l'électrode de charge. Il est d'ailleurs possible d'utiliser une électrode classique à hydroxyde de nickel ce qui évite ces difficultés.

TABEAU 3

Hydrures des métaux

Ioniques			Métalliques					Covalents					
Ia	IIa		IIIa	IVa	Va	VIIa	VIIIa	Ib	IIb	IIIb	IVb		
LiH	(BeH ₂) _n									B _a H _b			
NaH	MgH ₂									(AlH ₃) _n	Si _a H _b		
KH	CaH ₂		ScH ₂	TiH ₂	VH VH ₂	CrH CrH ₂	Mn	Fe	NiH	(ZnH ₂) _n	Ge _a H _b		
RbH	SrH ₂		YH ₂ YH ₃	ZrH ₂	NbH NbH ₂	Mo	Tc	Rv	PdH	(CdH ₂) _n	SnH ₄ Sn ₂ H ₆		
CsH	BaH ₂			HfH ₂	TaH	W	Re	Os	Pt	(HgH ₂) _n	PbHy		
LaH ₂₋₃	CeH ₂₋₃		PrH ₂₋₃	NdH ₂₋₃	Pm ?	SmH ₂ SmH ₃	EuH ₂	GdH ₂ GdH ₃	TbH ₂ TbH ₃	DyH ₂ DyH ₃	HoH ₂ HoH ₃	ErH ₂ ErH ₃	YbH ₂ YbH ₃ (?)
AcH ₂	ThH ₂ Th ₄ H _{1,5}		PaH ₃	VH ₃	NpH ₂ NpH ₃	PuH ₂ PuH ₃	AmH ₂ AmH ₃ ?						LuH ₂ LuH ₃

2. PARTIE THEORIQUE

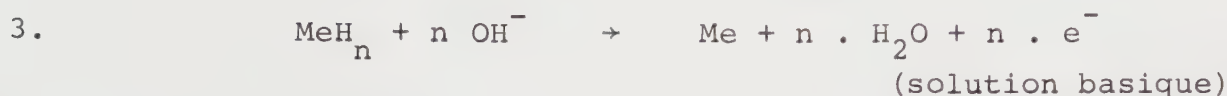
2.1. Aspect thermodynamique

Chaque générateur électrochimique est constitué au moins de trois composants essentiels : l'électrode négative, l'électrode positive et l'électrolyte. Pendant la décharge, la masse active de l'électrode positive est réduite et celle de la négative oxydée. Par l'intermédiaire de l'électrolyte conducteur ionique, les produits des réactions aux électrodes se trouvent neutralisés. Théoriquement, toutes les réactions endergoniques peuvent être prises en considération pour la production d'énergie électrique ; elles se composent d'une réaction partielle cathodique (réduction) et d'une réaction partielle anodique (oxydation) ; l'enthalpie libre de la réaction globale ΔG_R devant être négative. Cependant, seuls quelques systèmes sont utilisables du point de vue technique. Les conditions suivantes doivent être remplies :

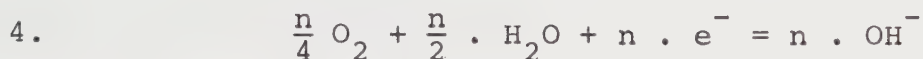
- densité d'énergie élevée (Wh/kg)
- vitesse de réaction élevée (A/kg)
- bonne stabilité à circuit ouvert, c'est-à-dire faible autodécharge.

On définit généralement la densité d'énergie théorique d'un système par le rapport de l'enthalpie libre de la réaction et de la somme des masses molaires des réactants. Dans l'électrode à hydrure, c'est l'hydrogène qui est oxydé lors de la décharge.

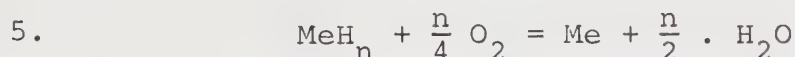
Si l'on désigne d'une façon générale l'hydrure par MeH_n , on peut écrire pour la réaction d'oxydation :



En utilisant comme contre-électrode une électrode à air à l'intérieur de laquelle l'oxygène est réduit selon l'équation :



la réaction globale est donc :



En admettant que la réaction se déroule de façon isobare à 1 Atm et isotherme (ce qui est expérimentalement facile à réaliser), on obtient la variation de l'enthalpie libre standard de la réaction ΔG° donnée par l'équation :

$$6. \quad \Delta G^\circ_{\text{R}} = \frac{n}{2} \cdot \Delta G^\circ_{\text{f}} \text{H}_2\text{O} - \Delta G^\circ_{\text{f}} \text{MeH}_n$$

L'enthalpie libre des éléments dans les conditions standard est par convention égale à zéro. L'enthalpie libre de formation des alliages étudiés peut être considérée comme faible* par rapport aux autres termes de l'équation, en particulier vis-à-vis de l'enthalpie libre de formation de l'eau.

* Cette hypothèse n'est pas valable pour tous les alliages. Certains possèdent des enthalpies libres de formation très élevée.

D'autre part, à partir de la relation :

$$7. \quad - \Delta G_R^{\circ} = n \cdot F \cdot E$$

E - tension théorique aux bornes de la cellule (FEM)
F - constante de Faraday = 26,8 Ah équivalent électrochimique
n - nombre d'électrons échangés au cours de la réaction

on peut écrire :

$$8. \quad E = \frac{- \Delta G_R^{\circ}}{nF} = + \frac{\Delta G_f^{\circ} \text{MeH}_n}{nF} - \frac{\Delta G_f^{\circ} \text{H}_2\text{O}}{2 F}$$

L'enthalpie libre standard de formation de l'eau étant :

$$\Delta G_f^{\circ} \text{H}_2\text{O}(\text{liq.}) = - 236 \text{ kJoule/mole (25)}$$

on obtient :

$$9. \quad E = 1,23 \text{ V} + \frac{\Delta G_f^{\circ} \text{MeH}_n}{nF}$$

pour $\Delta G_f^{\circ} \text{MeH}_n > 0$, on a $E > 1,23 \text{ volt}$

pour $\Delta G_f^{\circ} \text{MeH}_n < 0$, on a $E < 1,23 \text{ volt}$

La valeur de l'enthalpie libre de formation de l'hydrure métallique intervient donc dans la FEM de l'élément. Plus cette valeur est positive, plus la FEM est élevée et inversement.

D'une façon générale, on cherche toujours à avoir une densité d'énergie aussi élevée que possible. Dans ce but, une grande FEM est naturellement souhaitable. La FEM théorique peut se calculer directement de l'équation 8 : c'est la tension d'équilibre de la réaction de décharge. Il s'agit, bien entendu, d'une limite supérieure inaccessible en pratique puisqu'il faudra toujours compter en plus avec la partie irréversible des phénomènes aux électrodes et avec la chute ohmique RI à l'intérieur de la cellule

La tension de formation de l'eau, correspondant à sa variation de l'enthalpie libre de $- 236$ kJoule, est de $1,23$ V. Si l'enthalpie libre de formation de l'hydrure est positive, elle s'ajoutera à $- 236$ kJoule et la tension correspondante sera plus élevée que $1,23$ V ; dans ce cas, la possibilité d'une auto-décharge de l'électrode à hydrure existe.

Si l'enthalpie libre de formation de l'hydrure est négative, la tension de décharge du système sera plus petite que $1,23$ V. Selon l'équation 9, la valeur optimale de l'enthalpie libre $\Delta G_{fMeH_n}^O$ devrait donc être égale à zéro.

La densité d'énergie du système, selon la définition donnée plus haut, est exprimée par le rapport entre l'enthalpie libre de la réaction de décharge et la somme des moles des réactants ou de celle des produits.

$$10. \quad \text{Densité d'énergie} = \frac{-\Delta G_R^O}{M_{\text{MeH}} + \frac{n}{4} M_{\text{O}_2}} = \frac{-\Delta G_R^O}{M_{\text{Me}} + \frac{n}{2} M_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Cette valeur représente la limite supérieure théorique de la densité d'énergie, qui ne peut pas être atteinte en pratique.

Les meilleurs générateurs existants ont des rendements énergétiques pratiques de l'ordre de 30 % pour les générateurs primaires (piles) et de 10 à 20 % pour les générateurs secondaires (accumulateurs) (2).

2.2. Aspects cinétiques

2.2.1. Vitesse de réaction - courant d'échange

La vitesse de réaction de l'électrode à hydrure est déterminée par des facteurs chimiques et électrochimiques (13, 14) (comme c'est généralement le cas pour des électrodes redox réversibles). Les facteurs chimiques sont représentés par les concentrations c des espèces participants à la réaction, la constante k de l'équation d'Arrhénius et l'énergie d'activation de la réaction, E_a . Les facteurs électrochimiques ce sont le potentiel d'électrode V , la surtension η correspondant au courant imposé i_v , la quantité d'électricité $n.F$ échangée au cours de la réaction et le coefficient de transfert α . Ce coefficient décrit la symétrie de la barrière énergétique à l'interface électrode-solution. La vitesse de la réaction électrochimique est caractérisée par la quantité de courant échangé par unité de surface de l'électrode, la densité de courant j (mA/cm²).

Cette densité de courant j est égale à la différence des densités de courant partielles cathodique j_c et anodique j_a :

$$11. \quad j = j_c - j_a$$

$$11. \text{ bis} \quad j = k_c n F c_{ox} \cdot \exp \left(\frac{\alpha \cdot n F V}{RT} \right) - k_a n F c_{red} \cdot \exp \left[- \frac{(1-\alpha) n F V}{RT} \right]$$

Les coefficients k_c et k_a sont proportionnels à la constante de vitesse k de l'équation d'Arrhénius.

c_{ox} = concentration de la substance oxydée

c_{red} = concentration de la substance réduite

R = constante des gaz parfaits

T = température absolue

indice a = anodique

indice c = cathodique.

Au potentiel d'équilibre V_e , les deux réactions partielles se trouvent dans un équilibre dynamique. Leurs valeurs du courant seront :

$$12. \quad /j_a/ = /j_c/ = j_o$$

$$12. \text{ bis} \quad j_o = k_c n F c_{ox} \cdot \exp \left(\frac{\alpha n F \cdot V_e}{RT} \right) = k_a n F c_{red} \cdot \exp \left[- \frac{(1-\alpha) n F \cdot V_e}{RT} \right]$$

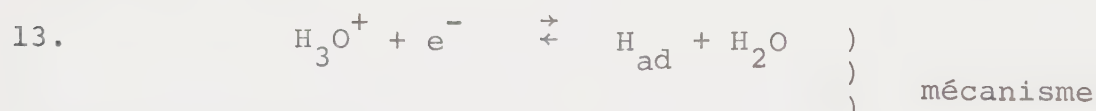
La valeur de cette densité de courant est définie la densité de courant d'échange j_0 . C'est une constante qui caractérise chaque électrode pour des concentrations et une température données. Si la valeur du courant d'échange d'une électrode redox est élevée, la polarisation sera faible. Puisque tout écart du potentiel d'équilibre est accompagné par une perte d'énergie irréversible, la réaction d'électrode sera d'autant plus réversible que la densité du courant d'échange sera plus élevée.

Nous considérerons dans cette étude le courant d'échange comme une mesure de la vitesse de la réaction électrochimique.

2.2.2. Mécanisme de l'électrode à hydrure

Par analogie avec le mécanisme* proposé par Volmer pour l'électrode à hydrogène, on peut admettre pour l'électrode à hydrure le schéma de fonctionnement suivant (18) (19) :

Solutions acides :



Solutions basiques :



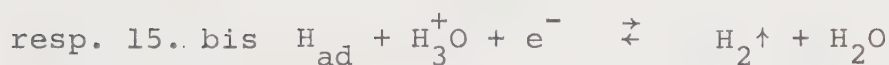
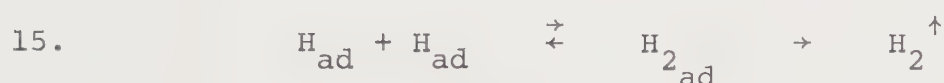
* Dans la plupart des cas, l'électrode à hydrogène suit le mécanisme proposé par Heyrovsky à savoir (solution acide) :



H_{ad} symbolise ici l'hydrogène atomique (électrochimiquement actif) adsorbé à la surface de l'électrode.

Dans les solutions neutres, les deux réactions (13 et 13bis) peuvent avoir lieu simultanément.

Le dégagement de l'hydrogène gazeux qui est généralement observé vers la fin de la charge peut avoir lieu selon les équations 15 ou 15 bis :



2.2.3. Influence de l'électrolyte sur le fonctionnement de l'électrode à hydrure

Parmi les grandeurs qui déterminent le courant d'échange pour une réaction et un matériau d'électrode donnés, seules la température et la concentration des espèces participantes à la réaction sont variables. L'influence de la température pour des électrolytes aqueux est faible dans leur domaine d'utilisation (env. - 60° à + 100°C) et peut être négligée en première approximation.

La concentration en eau d'un électrolyte aqueux varie très peu avec le pH ; elle sera donc considérée comme constante.

Par contre, la concentration de l'hydrogène adsorbé est fonction de la concentration de cet élément dans le réseau cristallin de l'hydruire, elle dépend donc de l'état de charge de l'électrode. Lorsque la concentration de l'hydrogène diminue (au cours de la décharge), le courant d'échange devrait diminuer également. Pour un état de charge donné, le courant d'échange dépend seulement du pH. Selon les équations de réactions 13 et 14, c'est la concentration des protons dans un électrolyte acide (réaction de réduction) et celle des ions hydroxydes dans un électrolyte alcalin (réaction d'oxydation) qui déterminent le courant d'échange. Lorsqu'on s'approche du $\text{pH} = 7$, la concentration des protons (électrolyte acide) et la concentration des ions hydroxydes (électrolyte alcalin) diminuent. Par conséquent, le courant d'échange de l'électrode à hydrogène devrait atteindre un minimum au $\text{pH} = 7$. Vielstich et al. (15) ont pu effectivement démontrer ce phénomène expérimentalement (Fig. 1).

A cause de la forte corrosion des hydrures de métaux non nobles en milieu acide, ceux-ci seront de préférence employés dans électrolyte alcalin. Parmi les électrolytes alcalins, ce sont les solutions de potasse qui possèdent la conductivité la plus élevée ; nous avons choisi comme électrolyte standard la solution de 6 N KOH pour laquelle la conductivité atteint un maximum (16) (voir Fig. 2).

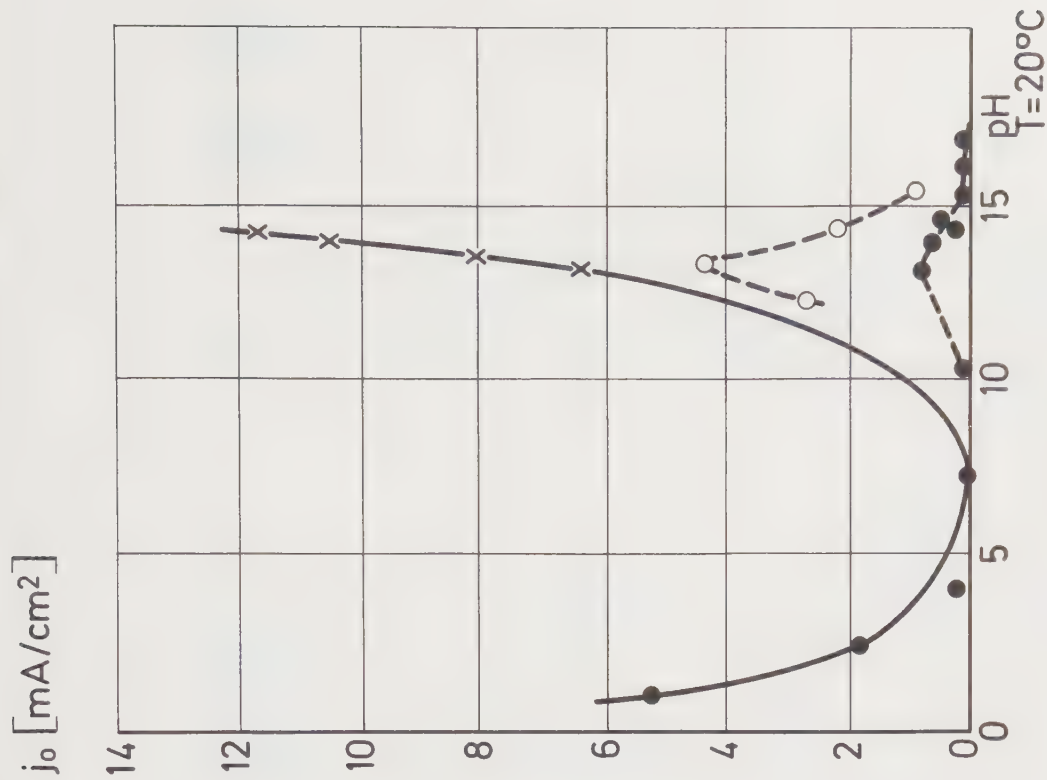


Fig. 1 : Influence du pH sur le courant d'échange de l'électrode à hydrogène

- x nickel Raney
- o platine platiné
- platine

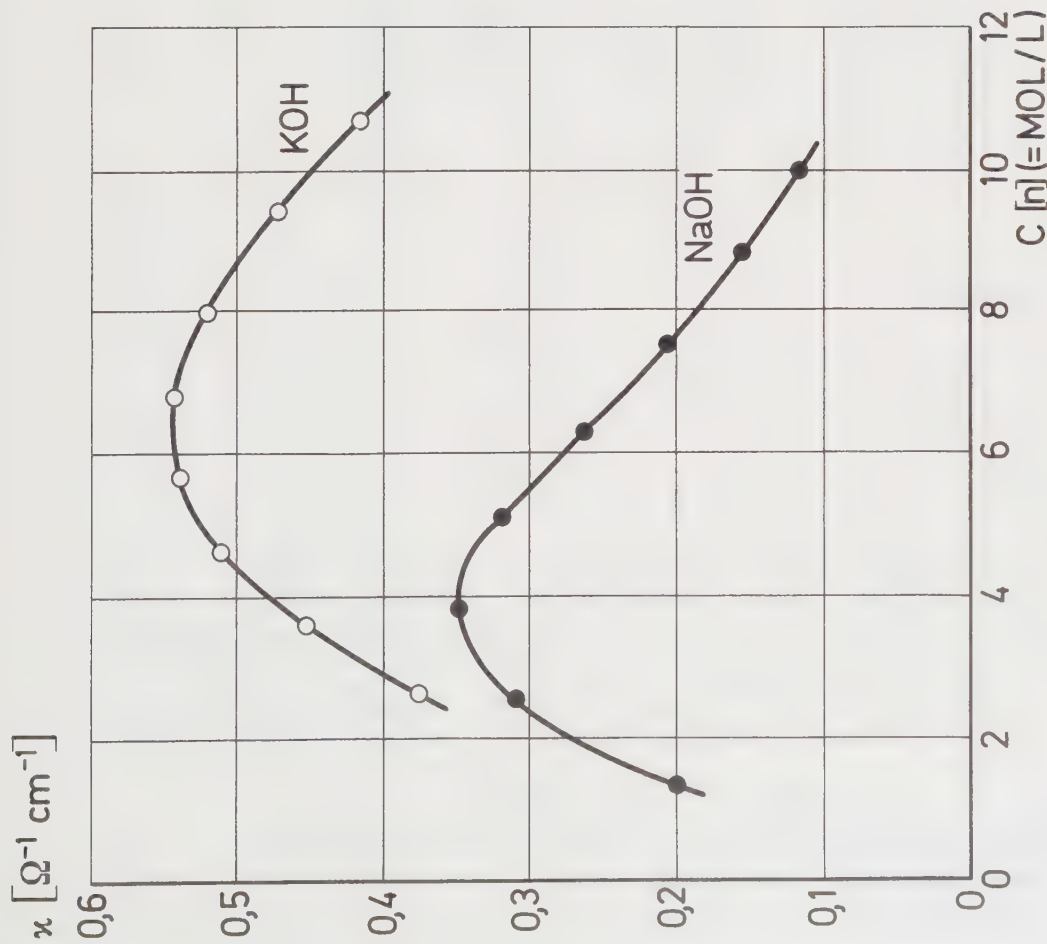


Fig. 2 : Conductivité des solutions aqueuses de KOH et de NaOH en fonction de la concentration à 18°C

3. PARTIE EXPERIMENTALE

Cette partie de l'étude comprend les résultats expérimentaux et leur discussion. Elle est précédée d'un résumé décrivant la préparation des hydrures et des électrodes, le montage et la disposition des cellules d'essai ainsi que les méthodes de mesures électrochimiques.

3.1. Technique opératoire

3.1.1. Méthodes de préparation des hydrures et des électrodes

Les électrodes à hydrure étaient préparées à partir des éléments^{*} de l'hydrure concerné. L'alliage matrice était obtenu par fusion ou par frittage à partir des composants métalliques. La conversion en hydrure avait lieu dans une atmosphère d'hydrogène, l'hydrure ainsi formé était broyé, tamisé puis fortement comprimé après addition d'un métal support sous forme de poudre. Le détail des différentes opérations est décrit ci-après.

3.1.1.1. Masses actives

3.1.1.1.1. Préparation des alliages binaires

3.1.1.1.1.1. Fusion

La fusion des métaux était effectuée dans un four à haute fréquence dans un récipient en quartz sous atmosphère protectrice d'hélium.

* pour des raisons pratiques, le titane était généralement pris sous forme d'hydrure

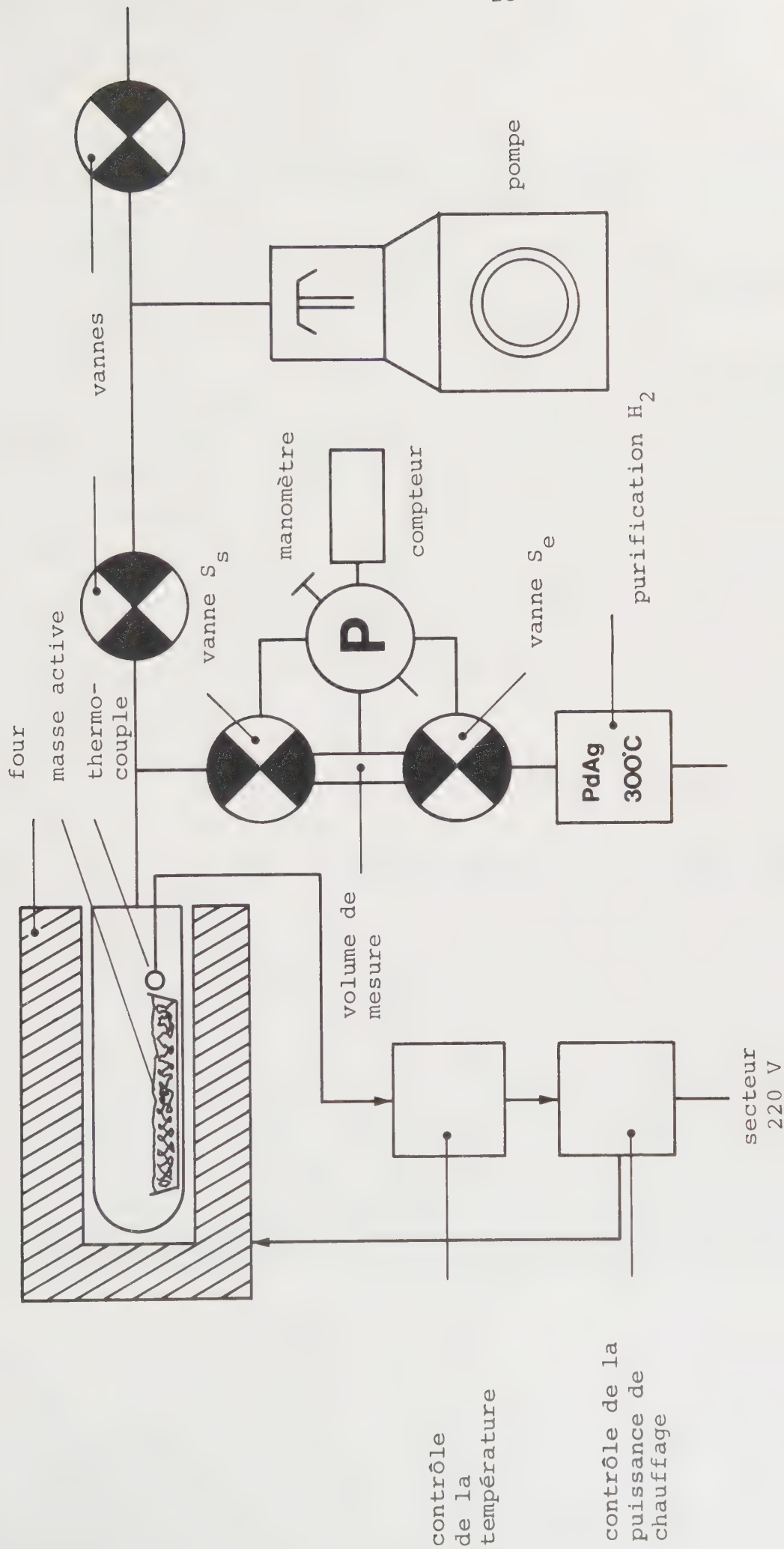


Fig. 3 : Schéma de l'installation pour le frittage et l'hydrogénation de la masse active.

Il était indispensable de répéter la fusion plusieurs fois afin d'obtenir une homogénéisation parfaite du lingot :

Four : Philips 20 kW, type 134/SF 1/68 A
Poids des lingots : 30 g environ.

Matières premières

Billes de nickel (nickel Mond) d'environ 8 mm de diamètre, morceaux de titane (Contimet 30, Marathon Edelstahlmesser Zürich) d'environ 1 mm de longueur et de 8 mm de diamètre.

L'hydrogénation des alliages massifs nécessitant de longues durées (plusieurs jours ou semaines), nous avons utilisé cette technique seulement dans le cas de quelques systèmes binaires Ni-Ti. Tous les autres alliages ont été obtenus par frittage de poudres.

3.1.1.1.1.2. Frittage

3.1.1.1.1.2.1. Installation expérimentale

Le frittage des poudres métalliques était effectué dans une chambre de réaction en quartz sous vide secondaire ou sous atmosphère protectrice d'hydrogène. Pour cette opération, nous avons conçu et construit une installation de four automatique. Le principe de l'installation est représenté sur la Fig. 3. Le chauffage a été assuré par un élément de chauffe cylindrique (Kanthal) d'une puissance de 3 kW. Trois corps de chauffe séparés et disposés judicieusement dans le four permettaient d'obtenir une température très homogène dans la chambre du four.

Le contrôle de la température a été effectué par des thermocouples (Nichrom, Alumel) placés à l'intérieur et à l'extérieur du récipient. La température pouvait être réglée à $\pm 10^{\circ}\text{C}$. Le récipient était muni d'un groupe de pompage (Edwards et Leybold-Heraeus) permettant de faire un vide de $1,5 \cdot 10^{-4}$ mbar. L'hydrogène était purifié au moyen d'un diffuseur Pd-Ag (Johnson-Matthey, Londres) puis introduit dans le four par un deuxième tube. Un dispositif de mesure de la quantité d'hydrogène, constitué d'un volume étalonné V_m et d'un manomètre de contact (Barksdale) était placé dans le circuit. Toutes les conduites d'hydrogène étaient munies de vannes électromagnétiques (Lucifer, Genève) et celles du vide, de vannes Leybold.

3.1.1.1.1.2.2. Opération

Ont été utilisées comme matières premières :

- poudres métalliques pures, par ex. nickel carbonyle, Type 122, granulométrie 4-7 μm (Mond Nickel, Londres) ;
- poudre d'hydrure de titane (pureté 99,5 %), passe 10 000 mesh/cm² (Degussa, Hanau).

Les poudres de départ, soigneusement mélangées, étaient comprimées à 2 bars sous forme de pastilles de 40 mm de diamètre et de 5 à 8 mm de hauteur. Le poids de la pastille était de l'ordre de 30 g. Les pastilles étaient alors placées dans une nacelle d'alumine frittée puis chauffées dans la chambre de réaction avec le groupe de pompage en marche.

Au début de cette opération, il fallait augmenter lentement la température pour que la désorption de l'hydrogène du TiH_2 se passe régulièrement. L'hydrogène désorbé était évacué au fur et à mesure. Le programme de chauffage était choisi de façon que la pression à l'intérieur du récipient ne dépasse jamais 10^{-2} mbar. La désorption est terminée à 600°C environ, la pression diminue alors jusqu'à 10^{-3} à $1,5 \cdot 10^{-4}$ mbar. Cette opération terminée, la température peut être montée à la valeur voulue. Selon la composition de l'alliage étudié, elle se situe entre 700 et 1000°C , normalement entre 850 et 900°C . La température de frittage est choisie à $50 - 100^\circ\text{C}$ en dessous de la température de fusion de l'alliage. Les températures de fusion ont été déterminées à l'aide des diagrammes de phases (10). La durée de frittage est normalement de 8 h. L'homogénéité des alliages fut vérifiée par analyse aux RX. En général, l'homogénéité était obtenue après 3 à 5 h de frittage.

3.1.1.1.2. Hydrogénation des alliages

L'hydrogénation est effectuée immédiatement après le frittage. A cet effet, l'hydrogène est introduit dans la chambre de réaction encore chaude (Fig. 3) le chauffage étant arrêté. Lors du refroidissement, l'alliage formé absorbe l'hydrogène.

Les durées de refroidissement varient entre 10 et 24 heures. La pression d'hydrogène est maintenue constante à 940 mbar environ pendant toute l'opération. Le maintien de la pression et la mesure de la quantité de l'hydrogène introduite dans la chambre de réaction sont assurés par l'alimentation automatisée (Fig. 3). Il est donc possible de connaître exactement la quantité de l'hydrogène absorbé et la composition de la phase hydrogénée.

3.1.1.2. Electrodes

Pour les mesures électrochimiques, il est nécessaire d'avoir des électrodes rigides (restant poreuses toutefois). La préparation comportait les opérations suivantes :

- broyage des morceaux obtenus par hydrogénation
- tamisage ; c'est la fraction inférieure à 33 μm qui était utilisée ; mélange du produit tamisé avec la poudre support de nickel ou de cuivre (20-40 % en poids de support)
- mise en forme par compression (conditions : 8 kbar, 450°C, 180 sec.).

3.1.2. Montage expérimental

Les mesures électrochimiques étaient généralement effectuées dans des cellules de test avec une contre-électrode constituée par une plaque de nickel ; l'électrode de référence : HgO/Hg dans 6 n KOH. L'électrolyte était une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium dont la concentration était comprise entre 4 et 7 M/l (concentration habituelle : 6 N). La cellule-même était en verre. L'électrode de référence, située dans un tube de verre à l'extérieur de la cellule de mesure, communiquait avec celle-ci par un capillaire Luggin (Fig. 4).

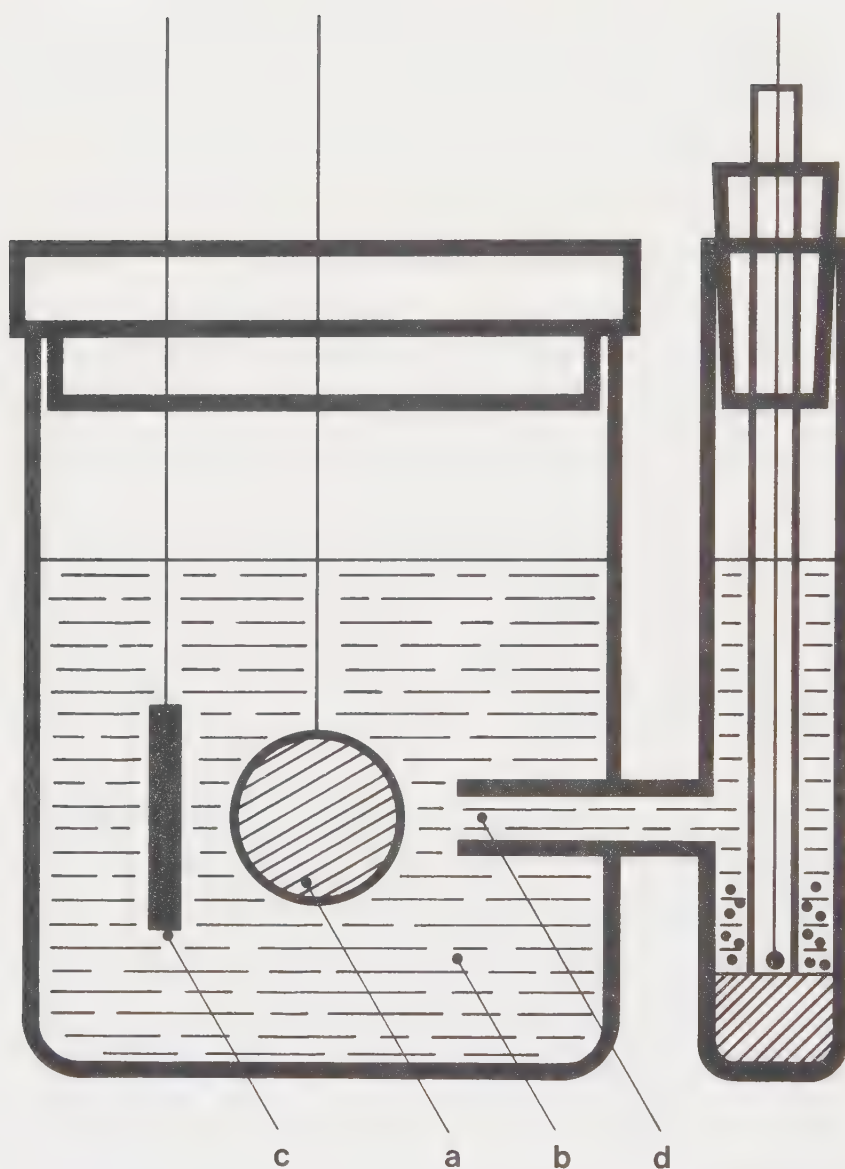


Fig. 4 : Cellule de test (demi-cellule) pour des essais électrochimiques
a - électrode à hydrure, b - électrolyte,
c - contre-électrode en nickel,
d - capillaire Luggin,
f - électrode de référence Hg/HgO

3.1.3. Mesures électrochimiques standard

L'électrode à hydrure de Ti-Ni se caractérise du point de vue électrochimique par sa capacité coulombique spécifique reproductible. Ce terme désigne la quantité d'électricité (Faraday/mole) ou Ah/kg que l'on peut obtenir par oxydation électrochimique de l'hydrogène de l'hydrure pour une masse donnée. Reproductible signifie que l'électrode déchargée peut être rechargée et qu'elle fournit au cours d'une nouvelle décharge la même quantité d'électricité qu'à la décharge précédente. Les autres caractéristiques sont :

- valeur de la surtension au cours de la charge et décharge
- variation du potentiel d'équilibre en fonction de l'état de charge au cours de la charge et de la décharge.

Ces caractéristiques ont été déterminées expérimentalement à partir des courbes de polarisation ($V = f(i)$) et par enregistrement de la variation du potentiel pendant la décharge et la charge à courant constant.

interrupteur horaire

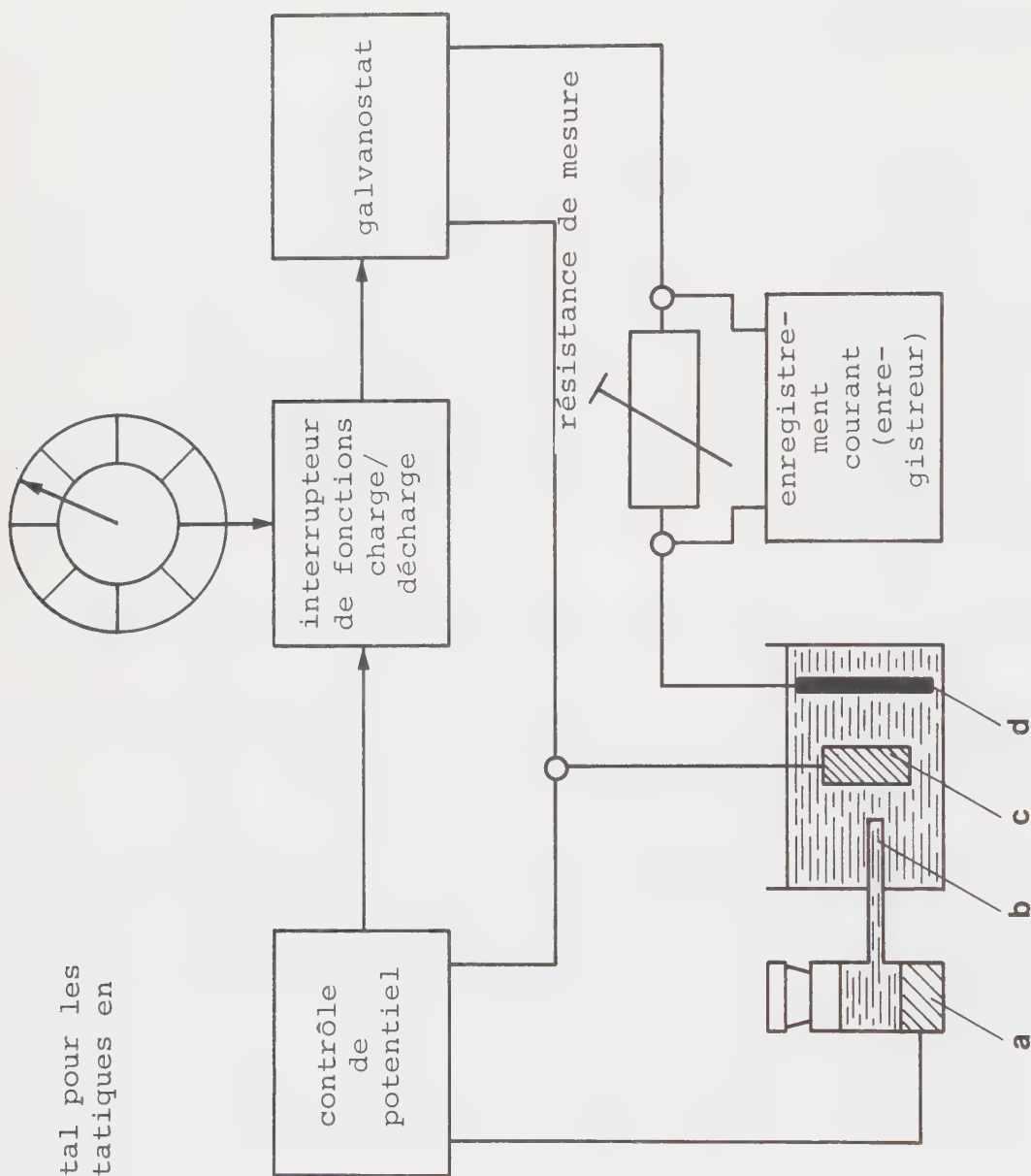


Fig. 5 : Montage expérimental pour les mesures intensiostatiques en demi-cellule

a = électrode de référence

b = capillaire Luggin

c = électrode de mesure

d = contre-électrode

L'intensité de courant a été référée systématiquement au poids de la masse active. Sa dimension est donc mA/g. Les cycles charge/décharge effectués pour vérifier la reproductibilité et la réversibilité du système ont été réalisés avec des alimentations stabilisées de notre construction. Ces alimentations permettaient de passer automatiquement sans intervention manuelle du régime de charge au régime de décharge et vice-versa. L'automatisme était commandé par le potentiel de l'électrode de travail, par rapport à l'électrode de référence et par un interrupteur horaire muni d'un système de présélection.

Les électrodes étaient toujours chargées pendant une durée précise fixée à l'avance. A la fin de cette période, le système était branché en régime de décharge à l'aide de l'interrupteur horaire. Pendant la décharge, le potentiel de l'électrode était comparé tout au long de l'essai à un potentiel d'interruption présélectionné. Une fois ce potentiel atteint, le galvanostat était automatiquement branché en régime de charge. La variation du potentiel et du courant en fonction du temps était suivie par des enregistreurs potentiométriques. Le principe de la mesure est représenté sur la figure 5.

Les courbes : potentiel de l'électrode - intensité de courant ont été établies point par point ($\Delta V = 20 \text{ mV}$).

Les méthodes de mesure spéciales, par exemple pour la détermination des intensités de courant d'échange, sont décrites au chapitre 3.3.4. - Caractéristiques électrochimiques.

3.2. Etudes préliminaires

Il était nécessaire d'entreprendre des essais électrochimiques préliminaires afin de vérifier si les hydrures choisis correspondaient aux critères définis dans l'introduction. Pour ces essais, les électrodes étaient préparées par pressage à chaud des poudres correspondantes* et ensuite chargées électrochimiquement en hydrogène dans un électrolyte alcalin (6 N KOH) (une description détaillée du montage expérimental et de la cellule d'électrolyse est donnée dans le chapitre 3.1.3). La contre-électrode était constituée par une plaque de nickel.

3.2.1. Hydrures d'éléments

Au cours de ces essais, nous avons effectué des hydrogénations du titane, du zirconium, du vanadium et du chrome ; ces deux derniers emmagasinaient l'hydrogène surtout dans les pores de l'électrode. Après la charge électrochimique, les électrodes étaient soumises à des décharges anodiques. Tous ces essais se sont révélés négatifs, les électrodes étaient inutilisables dans une batterie secondaire ; le chrome et le vanadium étaient fortement corrodés, par contre, aucune corrosion n'a été observée pour les électrodes en titane et en zirconium ; cependant, leur capacité était trop faible pour que leur utilisation comme électrode négative puisse être envisagée.

* Lors de cette opération, une partie de l'hydrogène était désorbée en raison de la température élevée.

3.2.2. Hydrures d'alliages

Nos essais successifs ont montré qu'afin d'obtenir des capacités coulombiques spécifiques élevées, seuls des hydrures d'alliages étaient utilisables en tant qu'électrodes de stockage. Il faut choisir des alliages formant des hydrures dont la masse moléculaire est aussi faible que possible. Nous avons donc limité nos études aux alliages du titane avec les éléments de transition de la première période longue du système périodique (n'ont cependant pas été inclus dans cette étude des alliages Ti-Sc et Ti-Zn). Les systèmes suivants ont été préparés et étudiés : TiV, TiCr_2 , TiMn, TiFe, TiCo, TiNi, TiCu, TiAg et ZrNi.

A l'exception du système titane-vanadium, tous les systèmes cités forment des composés métalliques définis (10) ; les alliages TiV sont des solutions solides (10). La composition TiCr correspond à un mélange de TiCr_2 et Cr, nous avons donc préparé uniquement la phase homogène TiCr_2 . Les études ont porté par ailleurs sur : Ti_5V_2 , TiV_3 , Ti_2Ni , TiNi_3 , ZrNi_3 (11), ZrNi, Zr_2Ni .

3.2.2.1. Critères de choix, conditions de mesure

Le critère de choix le plus important que nous avons retenu est la capacité coulombique dont la valeur minimale a été fixée à 150 Ah/kg. Le second critère concernait la réversibilité du système : la capacité de l'électrode ne devait pas diminuer de plus de 10 % pendant les 20 premiers cycles de charge/décharge.

La capacité des électrodes a été mesurée en régime intention-
statique : les courants imposés étaient choisis de façon que la
décharge soit terminée au bout de 5 heures. Les intensités de
courant de décharge se situaient ainsi entre 10 et 60 mA/g.
Tous les essais étaient réalisés à 20-22°C.

3.2.2.2. Résultats

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 4. La première
colonne indique la composition stoechiométrique du composé inter-
métallique : la quantité d'hydrogène absorbée à partir de la
phase gazeuse est inscrite dans la deuxième colonne (fourchette
d'erreur $\pm 20\%$). La troisième colonne caractérise qualitativement
l'activité électrochimique ; dans la dernière colonne figure la
quantité d'hydrogène échangée électrochimiquement de façon
réversible.

A partir de ces résultats, nous pouvons conclure que parmi les
systèmes étudiés les hydrures les plus intéressants sont ceux du
système Ti-Ni et dans une moindre mesure, ceux du système Zr-Ni.
Les capacités coulombiques réversibles qui ont été obtenues avec
les hydrures $Zr_aNi_bH_x$ au cours de 20 cycles sont représentées
sur la Fig. 6. Dans aucun cas, la capacité minimale, techni-
quement intéressante, de 150 Ah/kg n'a pu être atteinte. La
capacité augmentait cependant légèrement avec le nombre de cycles.
Les potentiels d'équilibre (Fig. 7) pour Zr_2NiH_x et $ZrNiH_x$ à
l'état chargé dans 6 N KOH se trouvaient près du potentiel
réversible d'une électrode à hydrogène, c'est-à-dire environ à
- 940 mV vs. Hg/HgO ; pour le $ZrNi_3H_x$ qui possède la capacité
coulombique la plus élevée, la valeur mesurée était de
- 780 mV vs Hg/HgO.

Pour les trois systèmes Zr-Ni-H étudiés, le potentiel d'électrode ne variait que très peu au cours de la décharge à courant constant (Fig. 7) à environ - 700 mV vs. HgO/Hg, la décharge était pratiquement terminée pour ZrNiH_x et Zr_2NiH_x . Lorsque le courant anodique était maintenu au-delà de cette valeur, le potentiel d'électrode atteignait rapidement des valeurs positives.

Pour le ZrNi_3H_x , la décharge était terminée à environ - 600 mV vs. HgO/Hg.

L'autodécharge des électrodes Zr-Ni-H était relativement importante. Déjà après quelques heures (10-15 h) de stockage des électrodes de ZrNiH_x et Zr_2NiH_x , on pouvait observer la chute du potentiel de 200 mV environ à - 740 mV vs. HgO/Hg. La plus faible autodécharge a été observée pour le composé ZrNi_3H_x pour lequel la variation de potentiel ne dépassait pas 70 mV environ. En raison de leurs faibles capacités et d'une autodécharge élevée, les essais avec les hydrures de Zr-Ni n'ont pas été poursuivis.

L'hydrure de l'alliage Ti-Co possède également une activité intéressante, mais celle-ci était probablement due à la corrosion du Co. En effet, au cours de la décharge de l'électrode, l'électrolyte devenait gris-bleu ; des analyses ont confirmé la présence du cobalt dans la solution. Ainsi dans la suite de cette étude, seuls les systèmes d'hydrures de Ti-Ni ont été étudiés plus en détail.

Tableau 4

Système	Stoechiométrie max. de l'hydrogène	Activité électrochimique	Quantité réversi- blement échangeable par voie électrochimique
Ti ₅ V ₂	H ₁₃ ***	non	-
TiV	H _{3,5} ***	peu actif, mais non réversible *)	H _{0,3} *) non réversible
TiV ₃	H ₆ ***	peu actif, non réversible	H _{0,3} *) non réversible
TiCr ₂	H	non	-
TiMn	H _{2,7} ***	actif, mais peu réversible *)	H _{0,6}
TiFe	H _{1,4} ***	non	-
TiCo	H	actif *) électro- lyte devient gris-bleu	(H _{0,4})
TiNi	H	actif	H
Ti ₂ Ni	H _{2,5}	actif	H
TiNi ₃	-	-	-
TiCu	H _{1,3}	non	-
TiAg	H _{1,5} ***	non	-
ZrNi	H	peu actif	H _{0,3}
Zr ₂ Ni	H ₂	peu actif	H _{0,2}
ZrNi ₃ **)	H	peu actif	H _{0,5}

*) Corrosion probable

**) Probablement un mélange du Ni₇Zr₂ (Report NAA-SR-7132) Study of the Nickel-Zirconium-Hydrogen System Atomics International USA, Clearinghouse Springfield Va. 22151, USA.

***) Valeur citée dans la littérature (24).

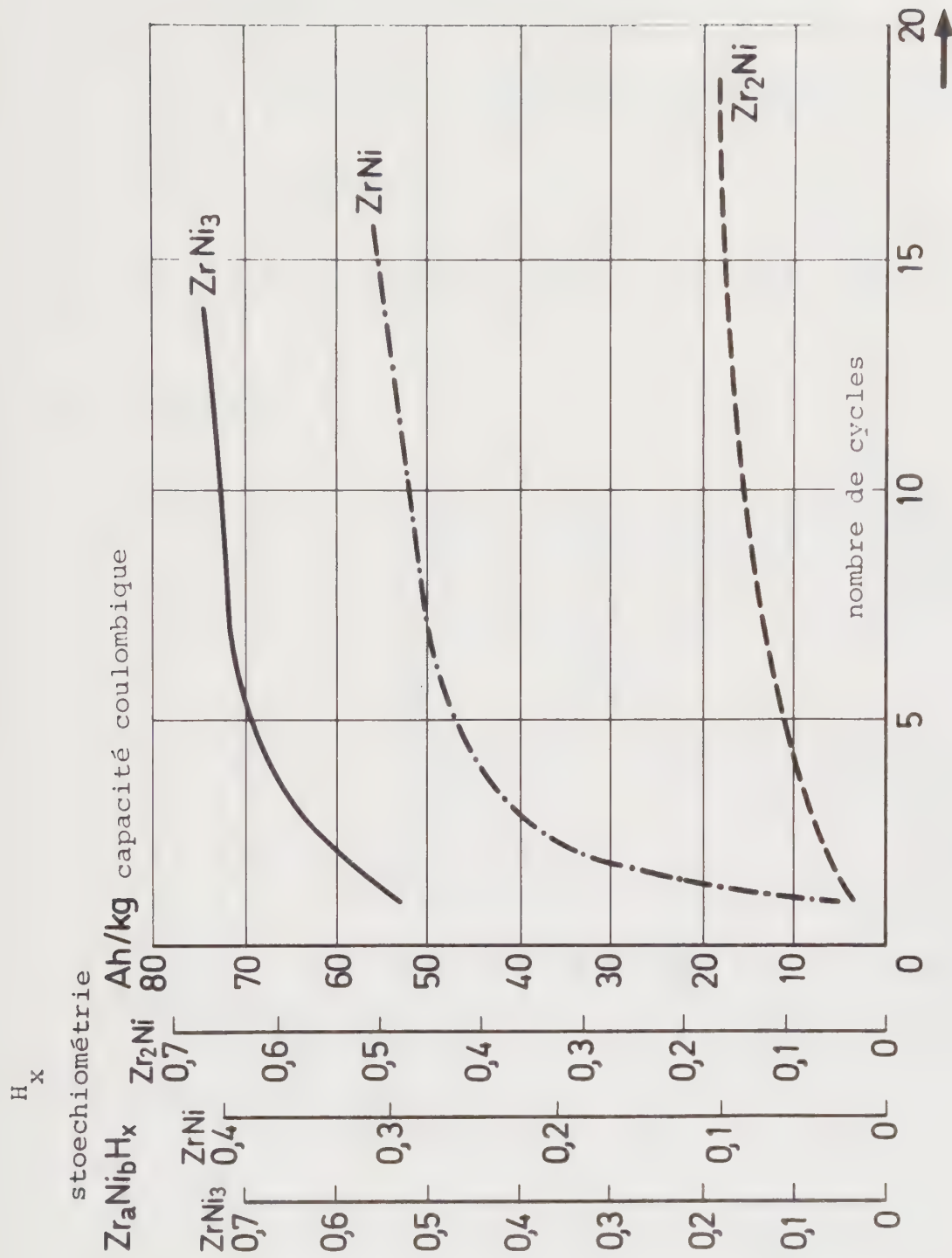


Fig. 6 : Capacité coulombique des phases Zr-Ni-H en fonction du nombre de cycles charge/décharge
 $i \approx 1$ à 5 mA/g masse active

mV vs HgO/Hg

-1000

potentiel -500

0

Zr_2Ni

$ZrNi_3$

Zr_2Ni

$ZrNi$

$ZrNi_3$

$ZrNi$

Zr_2Ni

1

2

3

4

h

5

temps de
décharge

Fig. 7 : Variation du potentiel d'électrodes Zr-Ni-H au cours d'une décharge intensiostatique ($i = 1 - 5 \text{ mA/g.m.a.}$)

3.3. Etude détaillées des systèmes Ti-Ni-H

3.3.1. Analyses de la structure et de la stoechiométrie

3.3.1.1. Structure

Le système binaire titane-nickel comporte trois composés bien définis (10) à savoir (Fig. 8) :

TABLEAU 5

Composition	Structure cristalline	Constante de la maille élémentaire
TiNi_3	hexagonale	$a = 5,10 \overset{\circ}{\text{Å}}$ $c = 8,31 \overset{\circ}{\text{Å}}$
TiNi	cubique, centrée	$3 \times 3,01 \overset{\circ}{\text{Å}}$ (superposition)
Ti_2Ni	cubique, face centrée	$11,32 \overset{\circ}{\text{Å}}$

Comme nous l'avons vu au cours de l'étude préliminaire, les deux composés cubiques absorbent d'importantes quantités d'hydrogène, tandis que le TiNi_3 reste inerte vis-à-vis de l'hydrogénation.

L'absorption d'hydrogène provoque une augmentation de volume de la maille cristalline élémentaire. En même temps, la triple superposition du TiNi est transformée en une superposition 8 x. Par contre, les structures des mailles cristallines élémentaires ne sont pas modifiées.

Les composés titane-nickel-hydrogène suivants ont été obtenus (20) :

TABLEAU 6 : Paramètres cristallins des hydrures du système titane-nickel

Formule	Constante de la maille
TiNiH	$8 \times 3,10 \text{ \AA} = 24,80 \text{ \AA}$ (8 x superposition)
Ti ₂ NiH _{0,5}	11,50 $\overset{\circ}{\text{A}}$
Ti ₂ NiH	11,60 $\overset{\circ}{\text{A}}$
Ti ₂ NiH ₂	11,80 $\overset{\circ}{\text{A}}$
Ti ₂ NiH _{2,5} *	11,90 $\overset{\circ}{\text{A}}$

Les analyses concernant la structure et le changement de structure provoqué par l'interaction des alliages avec l'hydrogène ont été réalisés par diffraction des rayons X. Méthode appliquée : Debye-Scherrer.

* Préparé chimiquement dans un autoclave à 150°C sous atmosphère d'hydrogène de 50 bars.

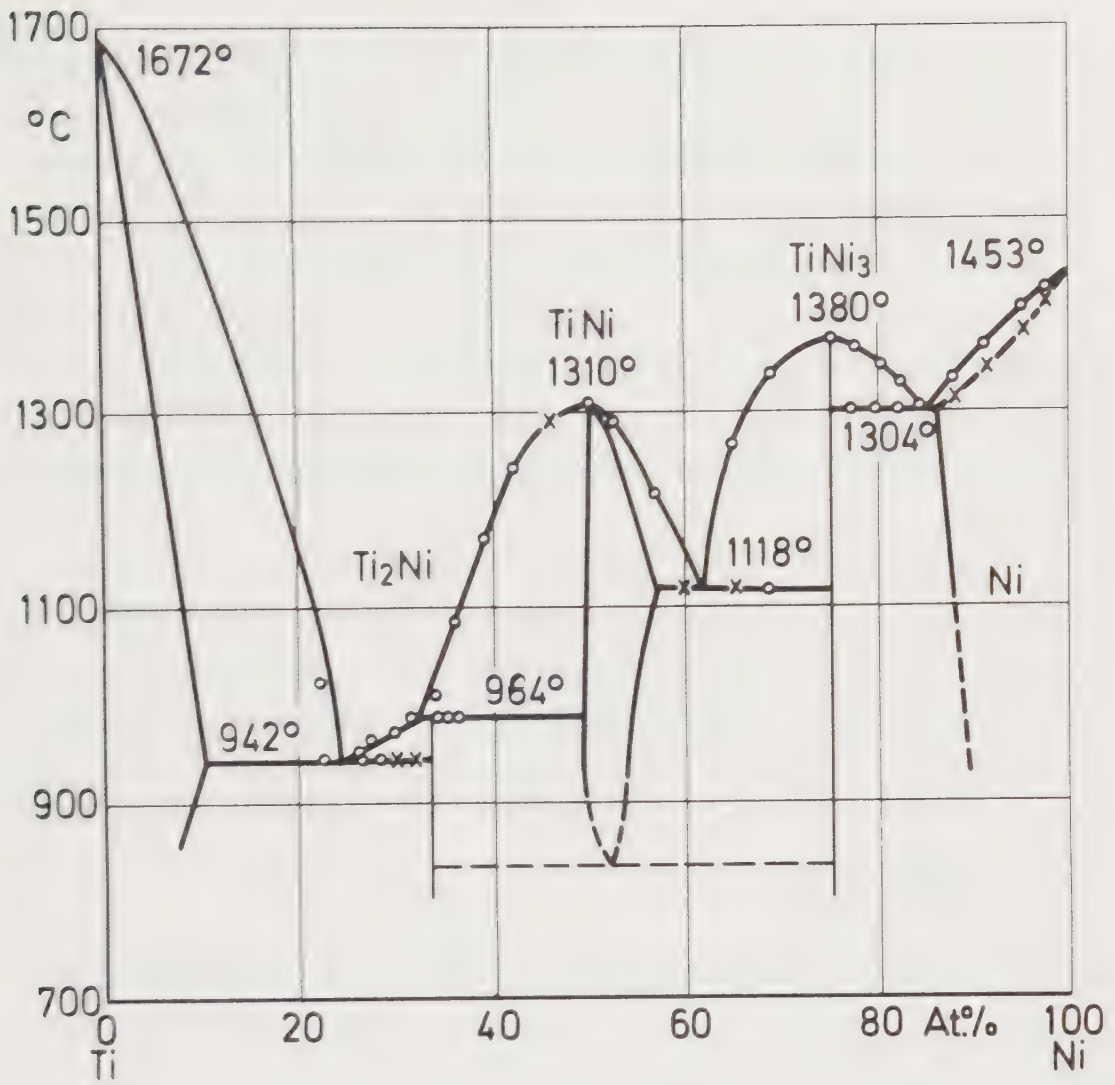


Fig. 8 : Diagramme de phases Ti-Ni selon Hansen (10)

3.3.1.2. Stoechiométrie

A partir des pesées, on peut déterminer le rapport massique des phases TiNi et Ti_2Ni formées. La quantité d'hydrogène absorbé ne peut pas être déterminée par gravimétrie étant donné son pourcentage pondéral très faible (1-2 %) ; elle a été déterminée au moyen de l'appareil de dosage d'hydrogène qui est relié à l'installation de frittage (Fig. 3) et avec lequel on mesure le volume d'hydrogène introduit dans le récipient. Cet appareil travaille sous pression constante ($p \sim 960$ mbar) et ne permet de déterminer que la quantité globale d'hydrogène absorbé.

Par contre, l'introduction isotherme de petites quantités définies d'hydrogène permet d'établir des isothermes d'absorption à partir desquelles on peut détecter la formation de phases d'hydrures intermédiaires. Les deux méthodes ont été utilisées.

3.3.1.2.1. Rapport $\text{TiNi}/\text{Ti}_2\text{Ni}$

Le rapport pondéral des deux composés ou $\text{TiNi}/\text{Ti}_2\text{Ni}$ dans la masse active se calcule par la "relation levier" (21, 22) à partir de quantités introduites de Ni et de Ti.

Pour les deux composés se trouvant en équilibre, on peut écrire la relation suivante :

$$16. \quad Q_{\text{Ti}_2\text{Ni}} (X - X_{\text{Ti}_2\text{Ni}}) = Q_{\text{TiNi}} (X_{\text{TiNi}} - X)$$

$Q_{\text{Ti}_2\text{Ni}}$ = quantité de la phase Ti_2Ni en grammes

Q_{TiNi} = quantité de la phase TiNi en grammes

X = teneur de Ni de la masse active en % pondéral

X_{TiNi} = 55,06 % en poids de nickel dans la phase TiNi

$X_{\text{Ti}_2\text{Ni}}$ = 37,99 % en poids de nickel dans la phase Ti_2Ni

Le pourcentage en poids du composé TiNi dans la masse active est donné par

$$17. \quad M_{\text{TiNi}} = \frac{Q_{\text{TiNi}}}{Q_{\text{TiNi}} + Q_{\text{Ti}_2\text{Ni}}} \cdot 100$$

Par transformation, on obtient :

$$18. \quad M_{\text{TiNi}} = \frac{X - X_{\text{Ti}_2\text{Ni}}}{X_{\text{TiNi}} - X_{\text{Ti}_2\text{Ni}}} \cdot 100 = \frac{X - 37,99}{17,07} \cdot 100$$

3.3.1.2.2. Mesure de la quantité d'hydrogène absorbé

La quantité d'hydrogène absorbé par des alliages fut mesurée au moyen du dispositif de dosage représenté à la Fig. 3.

Entre le réservoir d'hydrogène et la chambre de réaction, nous avons placé le volume de mesure V_m muni de deux vannes électromagnétiques. La pression dans le volume de mesure était contrôlée par un interrupteur de pression réglable (Barksdale). Lorsque la

pression atteignait une certaine valeur maximale $P_{\max}$, réglée à l'avance, la vanne d'entrée S_e se fermait et la vanne de sortie S_s vers la chambre de réaction (récipient) s'ouvrait. Lorsque la pression tombait à la pression minimale, $P_{\min}$ réglée à l'avance, la vanne S_s se fermait et le volume de mesure se remplissait à nouveau avec l'hydrogène par ouverture de S_e . Le nombre d'entrées d'hydrogène du volume de mesure dans le récipient était enregistré par un compteur.

La différence minimale réglable de pression ΔP du gaz était de 2,6 mbar. La pression maximale de l'hydrogène était en moyenne de 960 mbar ; le volume de mesure 10 cm^3 . Selon la loi des gaz parfaits, on obtient la quantité de gaz introduite par chaque dosage :

$$19. \Delta n = \frac{(P_{\max} - P_{\min})}{RT} \cdot V_m = \frac{\Delta PV}{RT} = \frac{2,6 \text{ mbar} \times 10 \text{ cm}^3 \times 10^{-4}}{8,314 \text{ mbar} \cdot \text{cm}^3 / ^\circ\text{K mole} \cdot 300 ^\circ\text{K}}$$

$$\Delta n = 1,04 \cdot 10^{-6} \text{ mole}$$

$$\Delta P = 2,6 \text{ mbar}$$

$$V_m = 10 \text{ cm}^3$$

$$T = 300 ^\circ\text{K}$$

$$R = 8,314 \times 10^4 \text{ mbar} \cdot \text{cm}^3 / ^\circ\text{K mole}$$

En tenant compte d'une certaine inertie des vannes automatiques, on peut admettre une erreur systématique de l'ordre de 20 %.

3.3.1.2.3. Isothermes d'absorption

Comme déjà mentionné, l'hydrogénation isotherme permet d'observer l'apparition de phases intermédiaires. Cette opération consiste à introduire des quantités précises d'hydrogène et à déterminer la pression d'équilibre qui s'établit avec le métal. Lorsqu'une phase d'hydrure se forme, cette pression reste constante jusqu'à ce qu'un autre hydrure plus hydrogéné commence à se former. Si l'on ajoute alors de l'hydrogène, la pression va atteindre une nouvelle valeur constante plus élevée que la précédente et correspondant à l'équilibre avec le nouvel hydrure. A partir de la courbe des pressions partielles d'hydrogène P_{H_2} en fonction de sa concentration dans le métal, il est possible de calculer les stoechiométries des différentes phases successives (23).

Les mesures ont été effectuées au moyen du montage représenté schématiquement sur la Fig. 9. La masse active Ti_2Ni était dégagée sous vide poussé ($p < 10^{-3}$ mbar), avant les essais, pendant 24 heures à $250^{\circ}C$. L'hydrogène était ensuite admis successivement dans la chambre de réaction à travers le volume de mesure. On arrêtaient les expériences lorsque la pression de 960 mbar (correspondant à la pression atmosphérique moyenne à Genève) était atteinte.

La quantité d'hydrogène (en moles) absorbée par le composé Ti_2Ni après k opérations est donnée par la différence entre la quantité totale d'hydrogène admise au système $\sum \Delta n$ et l'hydrogène restant dans le volume de mesure et dans la chambre de réaction :

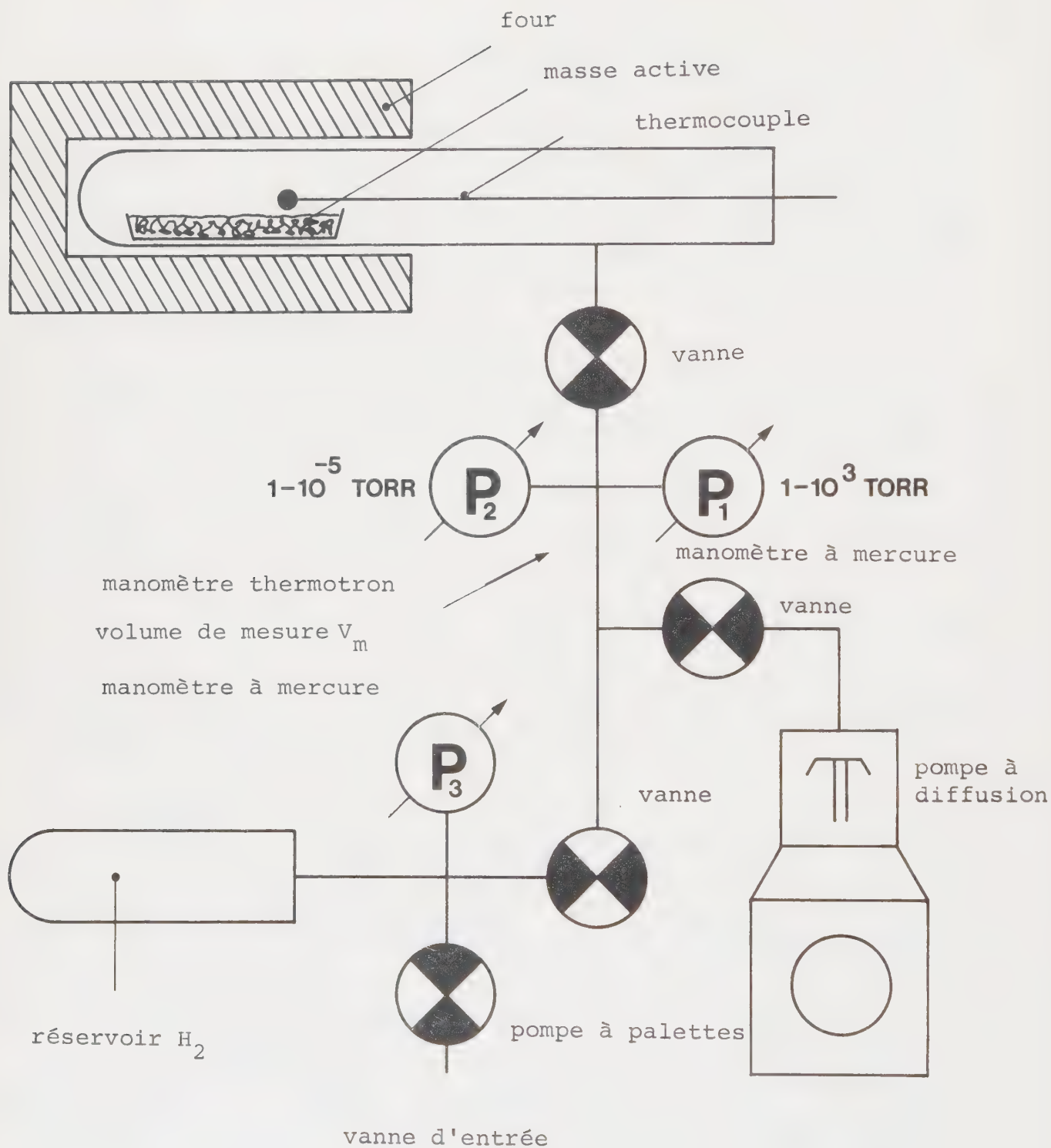


Fig. 9 : Montage expérimental pour la détermination des isothermes d'absorption d'hydrogène

$$20. \quad n_{ad_k} = \sum_0^k \Delta n - (n_{V_M} + n_{V_R})$$

Δn = fraction de moles de H_2
introduite par opération

La quantité d'hydrogène admise au cours de chaque opération est calculée à partir de la différence de pression ΔP_k entre la pression P_o du volume de mesure V_M après l'introduction de la quantité d'hydrogène pour l'opération k et la pression d'équilibre $P_{e(k-1)}$ de l'opération $(K-1)$:

$$21. \quad \Delta P_k = (P_o - P_{e(k-1)})$$

et l'équation des gaz parfaits :

$$22. \quad \Delta n_k = \frac{(P_o - P_{e(k-1)}) \cdot V_M}{RT_M}$$

D'une façon analogue pour l'hydrogène résiduel dans le volume de mesure et dans la chambre de réaction, on obtient respectivement :

$$23. \quad n_{V_{M_k}} = \frac{P_{e_k} \cdot V_M}{RT_M}$$

et

$$24. \quad n_{V_{R_k}} = \frac{P_{e_k} \cdot V_R}{RT_R}$$

n = nombre de moles

R = constante des gaz

T_M = température dans le volume de mesure

T_R = température dans la chambre de réaction.

A température ambiante, l'absorption d'hydrogène par Ti_2Ni est extrêmement lente. Les essais ont été effectués à température relativement élevée ($T \sim 120 - 180^\circ C$), mais même dans ces conditions, l'établissement de la pression d'équilibre nécessitait plusieurs jours. La Fig. 10 montre l'isotherme d'absorption de l'hydrogène dans Ti_2Ni à $150^\circ C$. Les niveaux de pression correspondant aux hydrures intermédiaires Ti_2NiH et Ti_2NiH_2 sont ici bien visibles. La pression d'équilibre de la phase $Ti_2NiH_{2,5}$ est supérieure à la pression de 1 atmosphère et ne pouvait pas être atteinte avec l'installation utilisée.

Par contre, la pression d'équilibre de la phase $Ti_2NiH_{0,5}$, dont l'existence a été mise en évidence par analyse aux rayons X, n'a pas pu être déterminée d'une façon sûre.

3.3.2. Capacités coulombiques spécifiques des composés Ti-Ni-H

3.3.2.1. Composés purs

Les capacités spécifiques des composés purs $TiNiH$ et $Ti_2NiH_{2,5}$ ont déjà été indiquées dans l'étude préliminaire (tableau 4). Pour le $TiNiH$, on a pu obtenir avec 240 Ah/kg une oxydation anodique quasi complète d'hydrogène contenu dans l'hydruce.

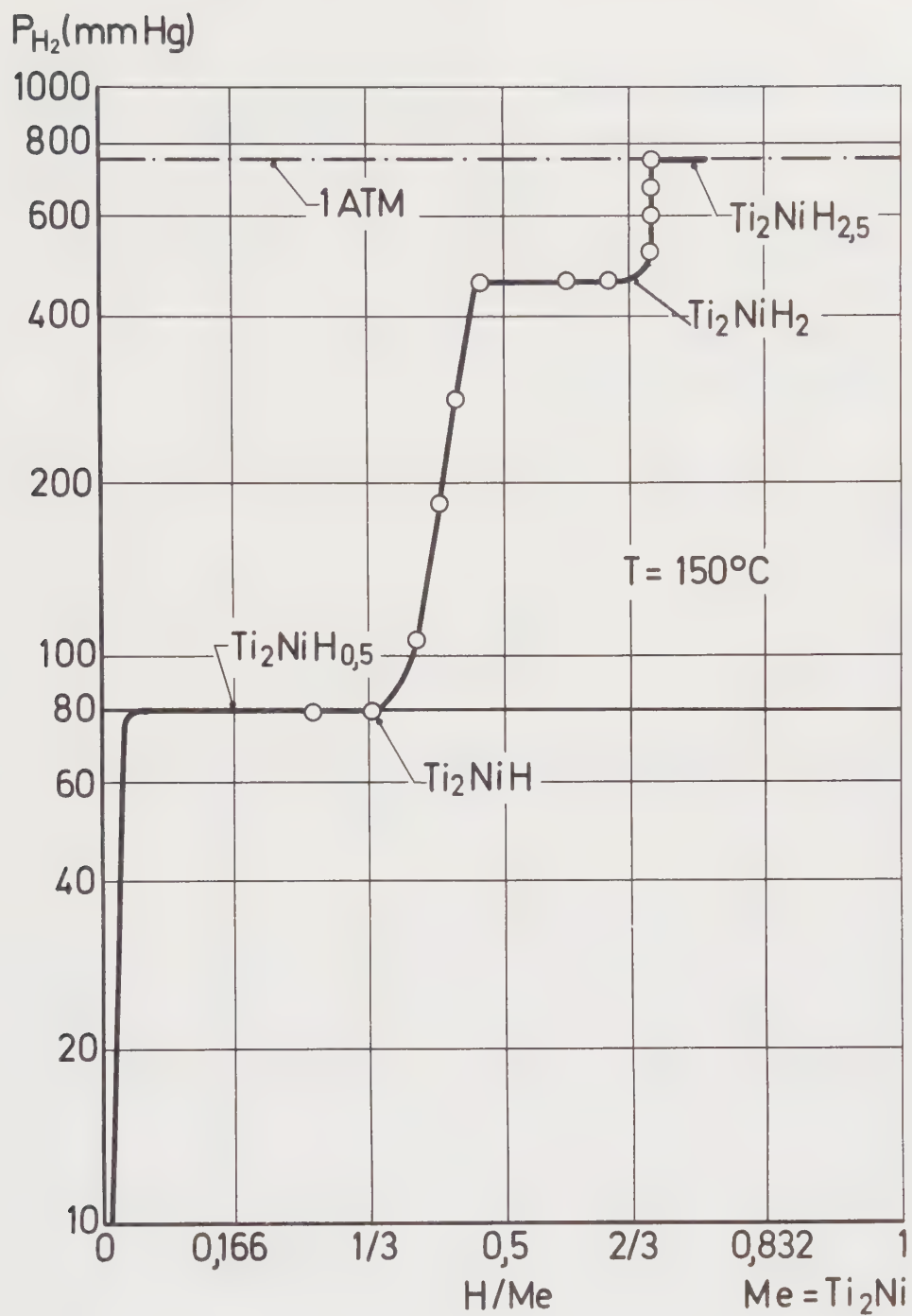


Fig. 10 : Isothermes d'absorption d'hydrogène dans le système Ti_2NiH_x à $150^\circ C$

Par contre, la phase $\text{Ti}_2\text{NiH}_{2,5}$ ne fournit pour une décharge de 10 heures que 180 Ah/kg environ. Des décharges avec des intensités de courant très faibles ont permis d'atteindre au maximum 220 Ah/kg, ce qui correspond à un rendement de 52 % de la valeur théorique.

3.3.2.2. Mélange des composés

Les mélanges de composés étaient obtenus selon deux procédés différents :

- préparation séparée des composés purs TiNiH et $\text{Ti}_2\text{NiH}_{2,5}$ suivie de formation d'un mélange mécanique des deux phases ;
- préparation du mélange des deux composés in situ par frittage des poudres de nickel et d'hydruure de titane.

Ce dernier procédé a permis de préparer une masse active caractérisée par l'existence de grandes surfaces de contact entre les cristaux TiNiH et $\text{Ti}_2\text{NiH}_{2,5}$. Le tableau 7 résume les résultats obtenus pour des mélanges de composés. On indique dans ce tableau, pour chaque composé, la capacité théorique calculée sur la base de la quantité d'hydrogène absorbée en phase gazeuse et la capacité coulombique mesurée expérimentalement. La capacité spécifique des électrodes obtenues par mélange des composés préparés séparément correspond approximativement à la somme des capacités de chacun des composants. Par contre, dans les cas des mélanges préparés par frittage in situ les capacités pratiques sont nettement supérieures aux précédentes, proches des valeurs théoriques.

TABLEAU 7 : Capacités théoriques et pratiques des
différents composés Ti-Ni-H

Composé	Capacité théorique		Capacité spécifique mesurée par charge et décharge électrochimique	
	Ah/mole	Ah/kg	Ah/mole	Ah/kg
TiNiH	26,8	249	26	200-240
Ti ₂ NiH	26,8	173	-	-
Ti ₂ NiH ₂	53,6	347)	26,8-30	180-220
Ti ₂ NiH _{2,5}	67,0	434)		
Mélange mécanique TiNiH 30 % en poids ; Ti ₂ NiH _{2,5} 70 % en poids		377		170-190
Mélange obtenu par frittage "in situ" 30 % TiNiH ; 70 % Ti ₂ NiH _{2,5}		377		300-320

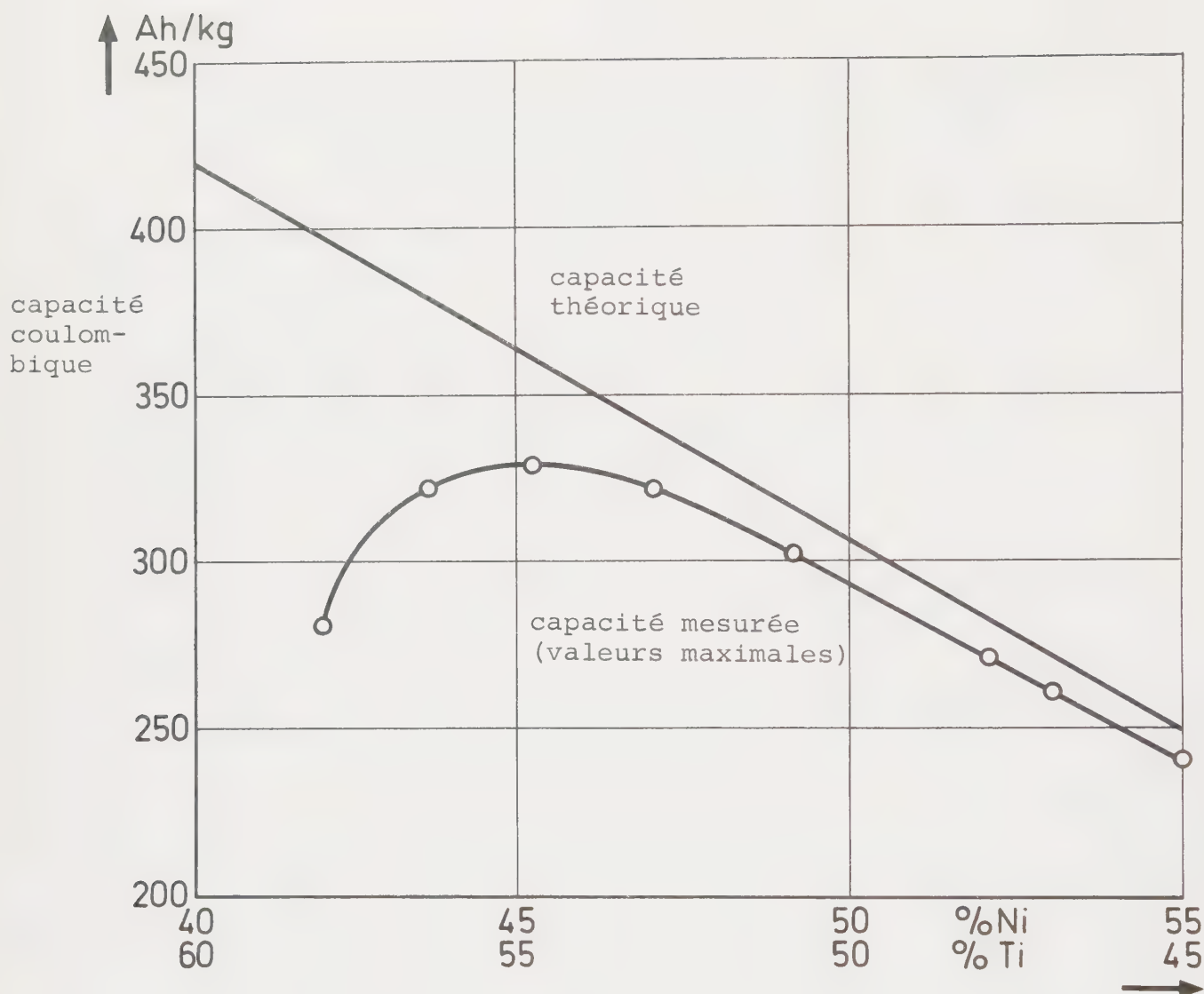


Fig. 11 : Capacité théorique et pratique de différents mélanges $\text{Ti}_2\text{Ni}/\text{TiNi}$ en fonction de la teneur Ni(Ti) en poids. Préparation de la masse "in situ"

Le tableau ne contient que les valeurs mesurées pour un mélange contenant 30 % en poids de TiNiH et 70 % en poids de $\text{Ti}_2\text{NiH}_{2,5}$. Avec d'autres mélanges, on obtient des capacités spécifiques comparables à condition que la teneur du composé TiNiH soit supérieure à 30 % en poids. Avec le mélange contenant 80 % en poids de TiNiH et 20 % de $\text{Ti}_2\text{NiH}_{2,5}$ on a obtenu 270 Ah/kg, une valeur très proche de la capacité théorique qui est de 286 Ah/kg (Fig. 11)

3.3.2.3. Conclusions

Les résultats obtenus pour différents systèmes Ti-Ni-H sont résumés dans le tableau 7 ; il en résulte les conclusions suivantes :

- des capacités spécifiques maximales ont été obtenues seulement pour TiNiH et pour des masses actives contenant le mélange des deux hydrures TiNiH et $\text{Ti}_2\text{NiH}_{2,5}$, préparé par frittage,
- les propriétés et la capacité spécifique des masses actives de ce type dépendent fortement du procédé de préparation : seules les masses actives contenant le mélange des hydrures préparé "in situ" possèdent des capacités élevées,
- les valeurs expérimentales de la capacité spécifique de ces masses actives optimisées laissent supposer :

- . que dans les conditions particulières de préparation "in situ" il peut y avoir la formation d'un troisième composé contenant de l'hydrogène.

L'existence d'une telle troisième phase capable de stocker l'hydrogène n'a pas pu être mise en évidence par les analyses aux rayons X qui ont été toujours effectuées immédiatement après le frittage du mélange. On constate, d'autre part, à l'examen de ces résultats que l'hydrogène du composé pur TiNiH peut être échangé presque quantitativement. L'augmentation de la capacité est donc probablement due à une activation de l'hydrogène contenu dans le composé Ti_2NiH_y provoquée par la présence de TiNiH dans le mélange. On peut, en effet, penser que le composé TiNiH est susceptible de jouer le rôle d'intermédiaire dans le processus de décharge du composé $\text{Ti}_2\text{NiH}_{2,5}$.

3.3.3. Analyse du mécanisme de transfert de l'hydrogène

3.3.3.1. Analyses aux rayons X

Dans le but d'étudier le mécanisme du transfert d'hydrogène à l'intérieur de l'électrode, nous avons suivi, au moyen d'analyses aux rayons X, les changements de structure de la masse active, étape par étape pendant la charge et la décharge électrochimiques. A cet effet, les électrodes étaient chargées ou déchargées pendant une courte durée (environ 10 min.) en régime intensio-statique dans une demi-cellule. Ensuite, le courant était interrompu et l'électrode était soumise à l'analyse aux rayons X.

Au cours de ces analyses, le spectre était déterminé seulement jusqu'à $\vartheta = 25^\circ$ *. De cette façon, le temps pendant lequel l'électrode était exposée à l'air pouvait être réduit à environ 15 min. Dans certains cas, plusieurs électrodes identiques ont été testées, en parallèle, en régime intensiostatique et analysées à différents états de décharge. Les deux méthodes ont donné des résultats identiques.

3.3.3.1.1. Composés purs

Les angles de réflexion caractéristiques des composés purs pour différentes étapes de charge de l'électrode sont représentés sur la Fig. 12 pour TiNiH_x et sur la Fig. 13 pour Ti_2NiH_y . Dans le système TiNiH_x on a pu détecter seulement deux structures : une correspondante à la formule TiNi (à l'état déchargé) et l'autre à la formule TiNiH (à l'état chargé).

Par contre, dans le système Ti_2NiH_y , nous avons constaté l'existence de plusieurs états intermédiaires bien définis. Lorsqu'une électrode Ti_2Ni déchargée ou déshydrogénée complètement sous vide est soumise à la charge (Fig. 13a), on observe d'abord la formation d'une structure dont la stoechiométrie correspond à la formule $\text{Ti}_2\text{NiH}_{0,5}$ (Fig. 13b). Ensuite apparaît une nouvelle structure de formule Ti_2NiH (Fig. 13c) et lorsqu'on poursuit l'hydrogénation, on obtient finalement une structure de formule Ti_2NiH_2 (Fig. 13d). Parfois, il était possible de pousser l'hydrogénation du composé Ti_2Ni jusqu'à la stoechiométrie $\text{Ti}_2\text{NiH}_{2,5}$ (Fig. 13e). Pendant la décharge, on obtient les différentes structures dans l'ordre inverse (Fig. 13f, g, h) ; cependant, la décharge électrochimique du composé pur s'arrête au stade de $\text{Ti}_2\text{NiH}_{0,5}$.

* Dans un domaine jusqu'à $\vartheta = 25^\circ$, on observe des lignes caractéristiques de toutes les phases Ti-Ni-H. Il suffit donc d'étudier ce domaine pour vérifier l'existence d'une phase.

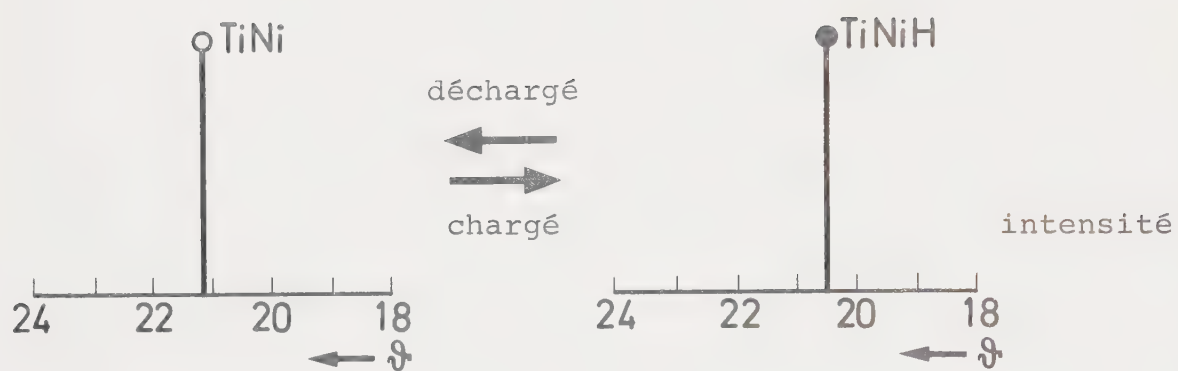
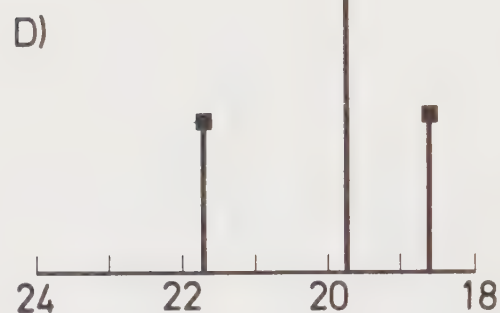
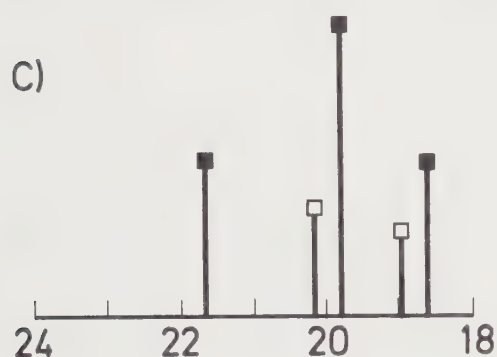
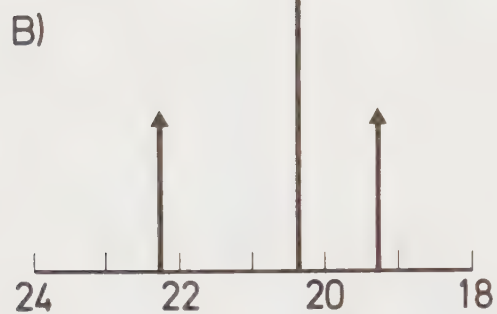
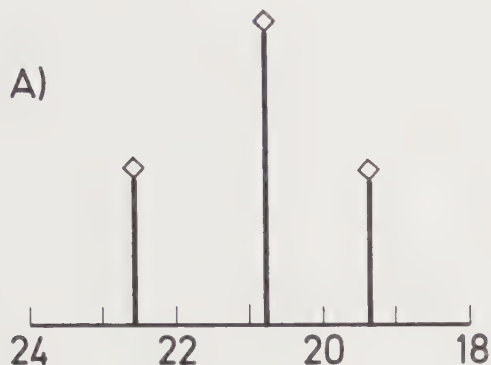


Fig. 12 : Spectres de rayons X caractéristiques
de la phase TiNi resp. TiNiH

$\diamond = \text{Ti}_2\text{Ni}$ $\square = \text{Ti}_2\text{NiH}$
 $\triangle = \text{Ti}_2\text{NiH}_{2,5}$ $\blacksquare = \text{Ti}_2\text{NiH}_2$
 $\blacktriangle = \text{Ti}_2\text{NiH}_{0,5}$

90°

CHARGE



DECHARGE

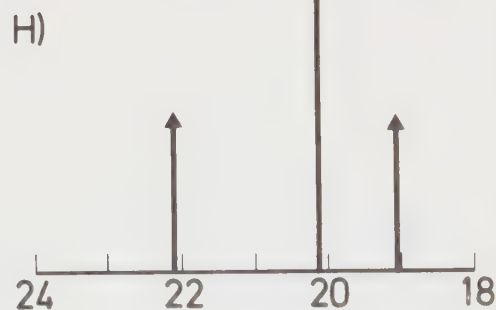
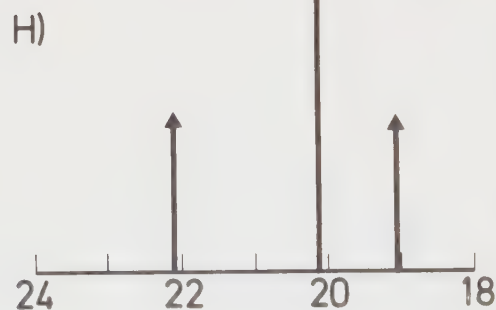
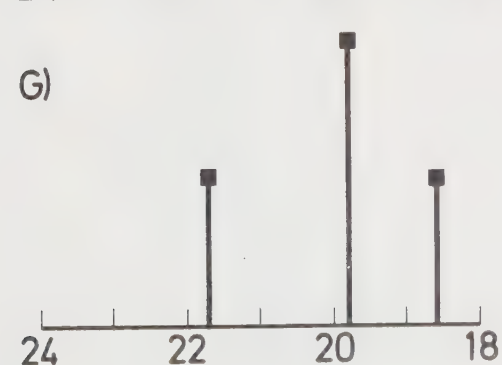
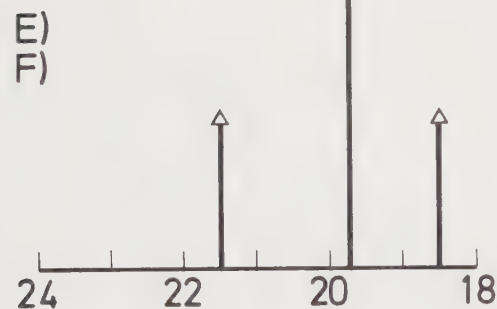


Fig. 13 : Spectres de rayons X caractéristiques de la phase Ti_2NiH_y après charge et décharge par paliers. La masse active est formée par le Ti_2NiH_y fraîchement préparé ; la décharge de Ti_2NiH jusqu'à Ti_2Ni n'est pas possible.

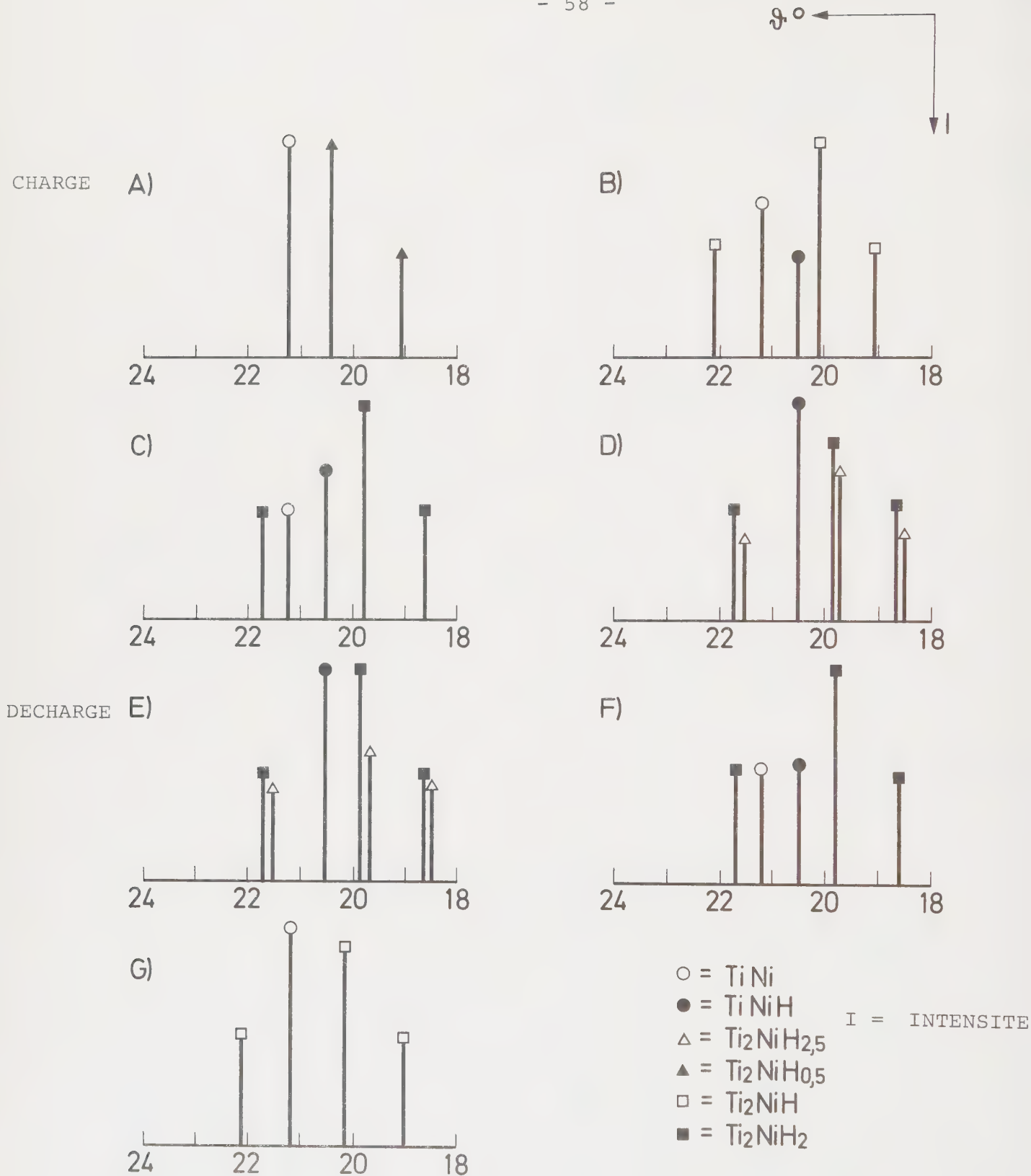


Fig. 14 : Spectres de rayons X caractérisant différents états de charge et de décharge. Le produit de départ consiste en un mélange de phases pures TiNi et Ti₂NiH_{0,5} préparées séparément.

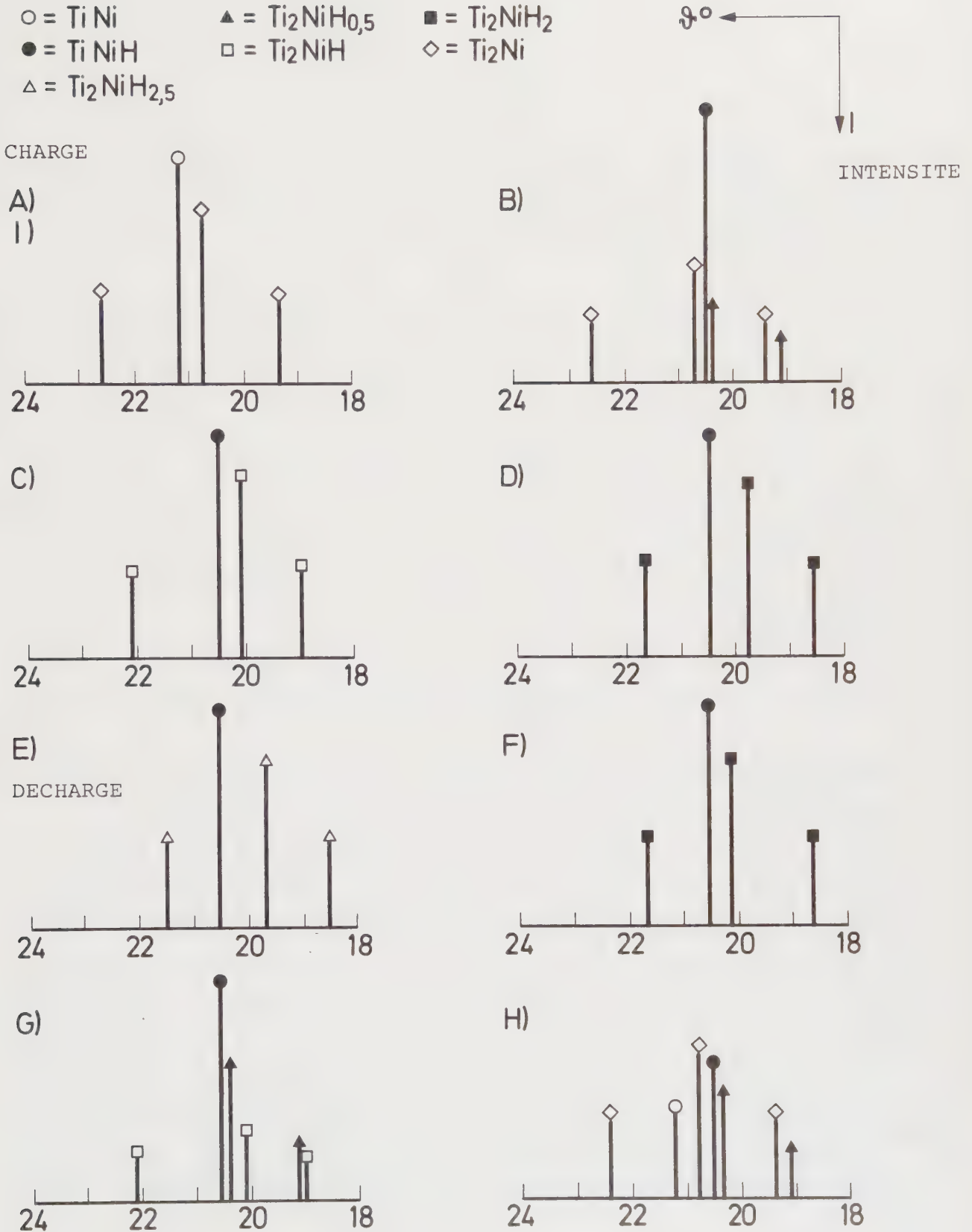


Fig. 15 : Spectres de rayons X pour différents états de charge et de décharge d'une masse active préparée in situ (mélange de phases) : titane 50 % en poids ; nickel 50 % en poids

3.3.3.1.2. Mélange des composés

Les changements structuraux dans les mélanges mécaniques des composés TiNi et Ti_2Ni correspondent à la décharge simultanée des deux phases (Fig. 14).

Selon le rapport des deux phases dans le mélange, il est possible que celle dont la concentration est plus faible soit déchargée la première. Pendant la charge, les deux phases sont chargées en même temps. Tandis que le TiNiH peut être déchargé complètement et réversiblement, le composé Ti_2NiH_y se décharge seulement jusqu'à Ti_2NiH . Dans un tel mélange, les deux composés se comportent comme à l'état pur, ce qui semble exclure la possibilité des interactions entre les hydrures de structures différentes.

3.3.3.1.3. Mélange des composés par frittage in situ

Les mélanges des composés préparés in situ montrent un comportement complètement différent. Nous allons expliquer ceci à l'aide de deux exemples se référant aux deux compositions différentes. Sur la Fig. 15, nous avons représenté les changements de structure d'un mélange contenant 70 % TiNi et 30 % Ti_2Ni (50 % poids Ti) au cours d'un cycle de charge/décharge. Sur la Fig. 16, nous avons montré les changements correspondants pour un mélange préparé in situ à partir de 57 % en poids de Ti et 43 % en poids de Ni, contenant 30 % TiNi et 70 % Ti_2Ni . Les changements de structure des deux mélanges sont identiques à l'exception du fait que dans le mélange moins riche en Ti_2NiH_y , ce dernier composé peut être déchargé jusqu'à Ti_2Ni .

○ = TiNi △ = Ti₂NiH_{2,5} □ = Ti₂NiH
● = TiNiH ▲ = Ti₂NiH_{0,5} ■ = Ti₂NiH₂

90°
↓

CHARGE

INTENSITE

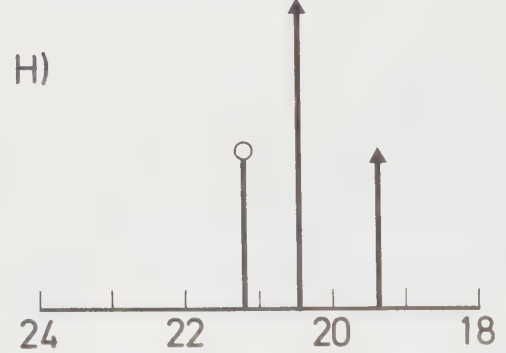
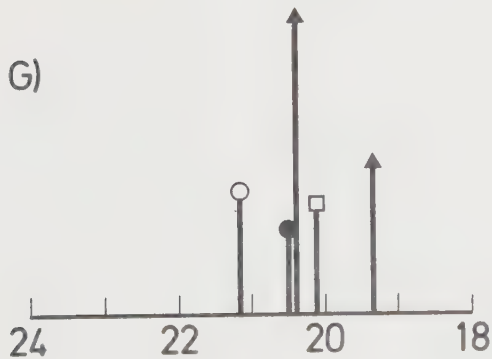
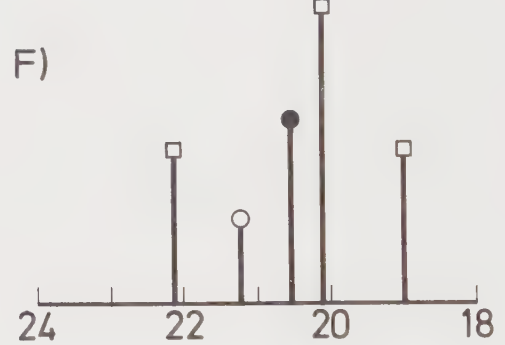
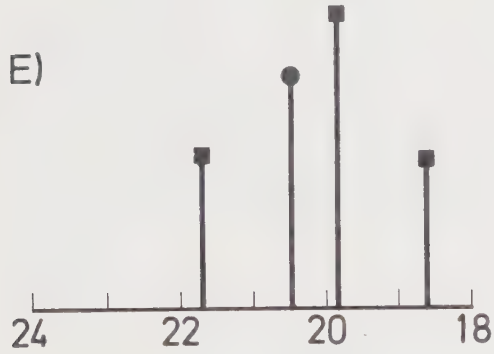
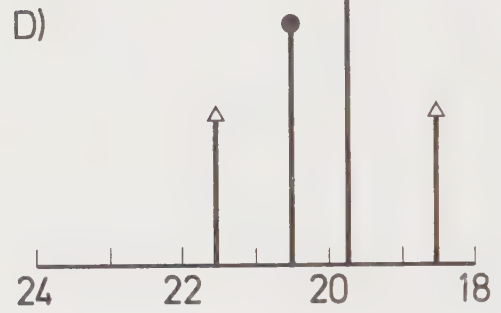
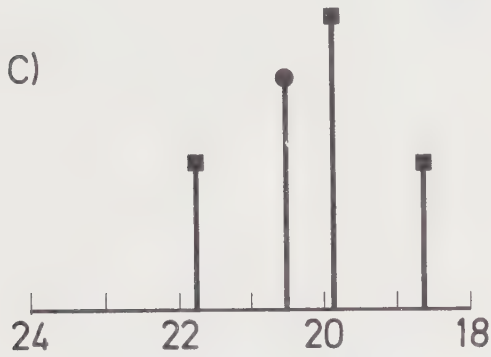
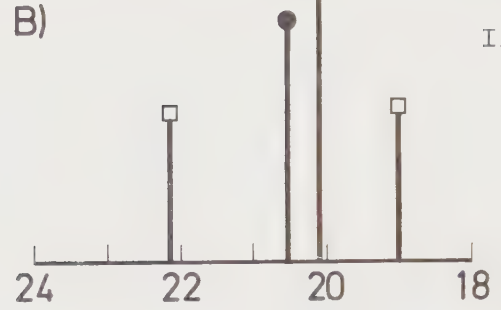
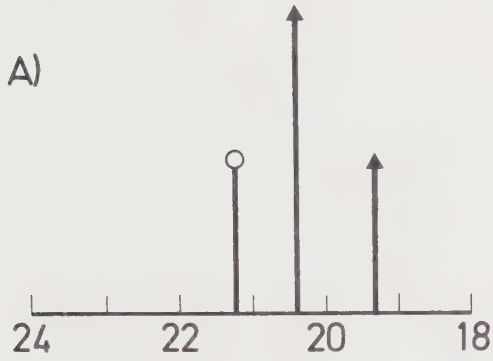


Fig. 16 : Spectres de rayons X pour différents états de charge et de décharge d'une masse active préparée in situ (mélange de phases) : titane 57 % en poids ; nickel 43 % en poids.

En se basant sur les analyses aux rayons X, la suite des réactions se présente de la façon suivante :

Nous partons de $\text{TiNi}/\text{Ti}_2\text{Ni}$ (mélange à 30 % Ti_2Ni) (Fig. 15) resp. de $\text{TiNi}/\text{Ti}_2\text{NiH}_{0,5}$ (mélange à 70 % Ti_2Ni) (Fig. 16) qui représentent l'état de décharge complet de ces systèmes ; l'hydrogène entre d'abord seulement dans le réseau de TiNi . Ensuite, lorsque l'hydrogène atteint sa concentration maximale dans le composé TiNiH , le réseau de Ti_2Ni commence à accepter l'hydrogène. Les structures facilement identifiables apparaissent alors l'une après l'autre dans l'ordre $\text{Ti}_2\text{NiH}_{0,5}$, Ti_2NiH , Ti_2NiH_2 , $\text{Ti}_2\text{NiH}_{2,5}$.

3.3.3.2. Discussion des résultats

Les résultats des analyses aux rayons X démontrent clairement que la capacité élevée observée pour le mélange de composés préparé in situ est due à une activation de l'hydrogène irréversible de la phase Ti_2Ni . Ceci prouve en même temps que les raisons de la non-déchargeabilité ("irréversibilité") de l'hydrogène de la phase Ti_2Ni sont de nature cinétique et non thermodynamique.

Un tel empêchement cinétique pourrait être provoqué par la formation d'un film d'oxyde à la surface de l'électrode au potentiel qui correspond à la formation de Ti_2NiH . Cette couche passive bloquerait tout échange de charge électrique et de matière entre l'électrode et l'électrolyte.

Par contre, il n'y a apparemment pas de formation de couche passive sur le TiNi, ce qui est prouvé par la décharge quantitative de ce composé. Il semble possible qu'en présence d'importantes surfaces de contact entre les deux composés, l'hydrogène puisse diffuser du Ti_2NiH au TiNiH et contourner ainsi la "barrière cinétique" pour la décharge de l'hydrogène de la phase Ti_2Ni .

Pendant la décharge anodique du composé TiNiH, l'hydrogène du composé Ti_2NiH diffuse dans la phase TiNi pour y être oxydé anodiquement à l'interface TiNi/électrolyte. Au début de la charge, seul le composé TiNi accepterait l'hydrogène mais ensuite avec l'augmentation de la concentration, une partie de l'hydrogène diffuserait dans le réseau de $\text{Ti}_2\text{NiH}_{0,5}$ ou de Ti_2Ni . Le potentiel de l'électrode se déplace avec l'absorption de l'hydrogène vers des valeurs plus négatives pour atteindre finalement la valeur où la couche passive est réduite ; ainsi l'hydrogénation électrochimique directe redevient possible à l'interface Ti_2NiH /électrolyte. Le potentiel où la couche passive est réduite correspond probablement à la composition Ti_2NiH .

3.3.3.3. Variation du potentiel en fonction de l'état de décharge

Une confirmation qualitative (et en partie quantitative) de cette hypothèse est fournie par la variation du potentiel pendant la décharge et la charge de l'électrode à courant constant. Nous avons tracé sur la Fig. 17 la courbe potentiel/temps se rapportant à la charge et à la décharge d'une électrode contenant 30 % en poids de Ti_2Ni et 70 % en poids de TiNi.

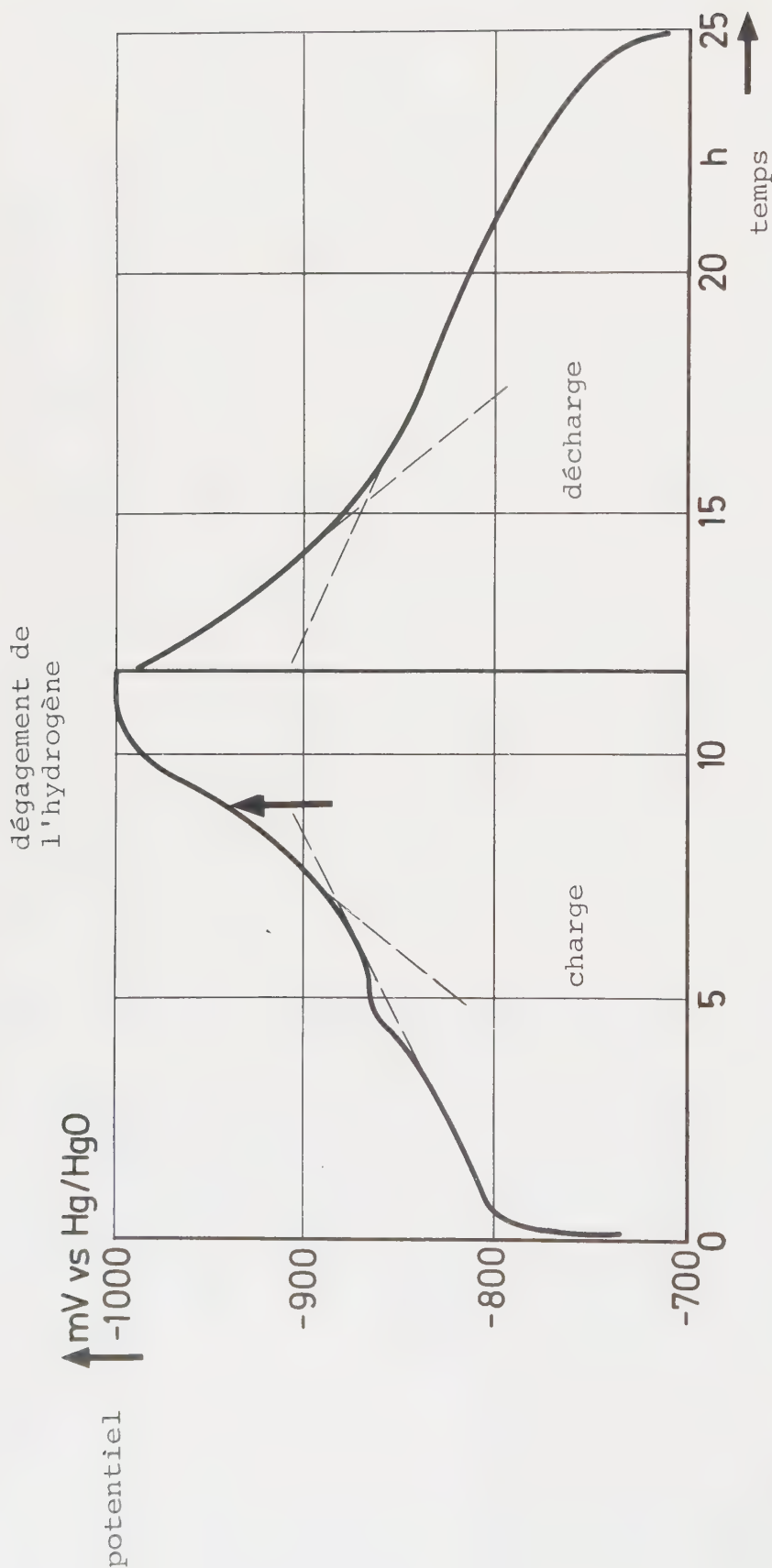


Fig. 17 : Variation du potentiel d'électrode en fonction de l'état de charge pendant la charge et la décharge très lentes ($i = 20 \text{ mA/g}$ masse active). Electrode contenant 30 % Ti_2Ni ; 70 % TiNi .

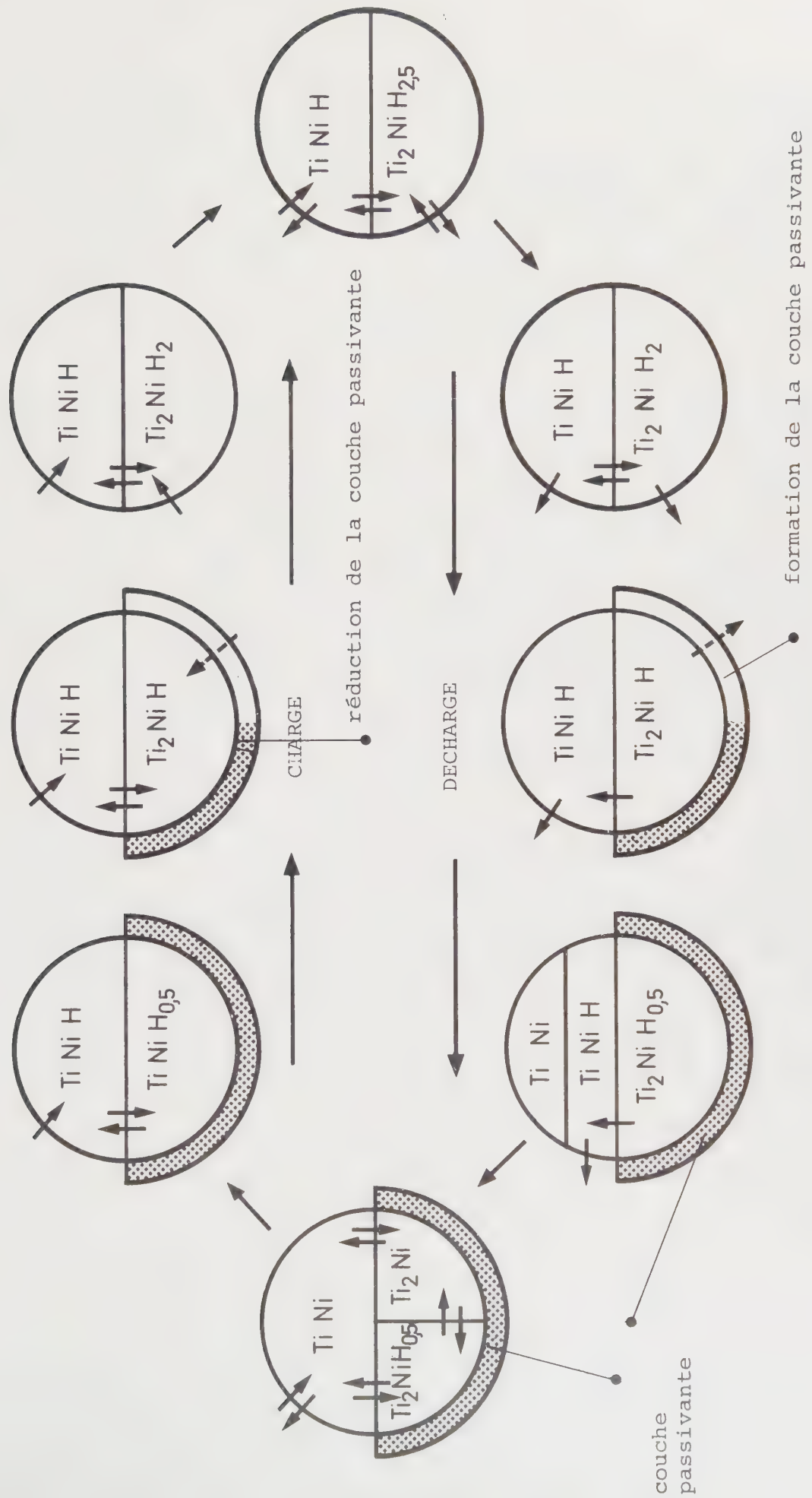


Fig. 18 : Principe du mécanisme du transfert d'hydrogène

Pendant la charge de l'électrode, après 8 h environ, pour un potentiel proche de - 950 mV, l'hydrogène commence à se dégager ; le début de ce phénomène est indiqué sur la courbe. La variation du potentiel pendant la charge n'a donc qu'une signification limitée ; cependant, on observe un changement de pente au milieu de la courbe potentiel-temps ; cette pente devient plus forte pour des potentiels plus négatifs.

On constate, lors de la décharge, deux domaines distincts : dans le premier tiers de la courbe, on observe une chute relativement forte du potentiel, qui rejoint ensuite un palier incliné. Le point d'inflexion sur la courbe correspond relativement bien à la capacité faradique de la phase $\text{Ti}_2\text{NiH}_{2,5}$ déchargée jusqu'à Ti_2NiH . La quantité de courant récupérée dans la deuxième partie de la courbe est un peu plus élevée que celle correspondant à la décharge de TiNiH à TiNi et de Ti_2NiH à $\text{Ti}_2\text{NiH}_{0,5}$. Apparemment, une fraction de la phase $\text{Ti}_2\text{NiH}_{0,5}$ est déchargée totalement jusqu'à Ti_2Ni .

Il est à noter qu'au cours de la charge apparaît une sorte de maximum ; ce maximum s'établit au même potentiel où pendant la décharge la courbe potentiel/temps fléchit. Nous attribuons ce maximum à la réduction de la couche passivante mentionnée plus haut.

3.3.3.4. Résumé

Les mécanismes d'absorption et de désorption de l'hydrogène ainsi que celui de l'activation de l'hydrogène irréversible de la phase Ti_2Ni dans le cas d'un mélange obtenu par frittage in situ ont pu être expliqués au moyen des analyses aux rayons X. Ces résultats ont été en partie confirmés par la variation de la pente de la courbe potentiel/temps pendant la charge et la décharge intensiostatique de l'électrode. La Fig. 18 montre le principe du mécanisme réactionnel tel qu'il a été déduit des spectres de rayons X. Les rectangles symbolisent un grain de la masse active constituée par un mélange des composés $TiNi$ et Ti_2Ni ayant une surface de contact commune. L'absorption resp. la désorption de l'hydrogène est indiquée par des flèches. Les flèches à l'extérieur des rectangles désignent un transfert d'hydrogène à travers l'interface électrolyte/masse active donc une réaction électrochimique. Les flèches qui traversent une interface commune du grain de la masse active signifient une diffusion d'hydrogène dans le solide. La couche de passivation de la phase Ti_2Ni est représentée par l'encadrement de cette phase.

Ce diagramme représente un cycle complet de charge/décharge. Dans la partie supérieure figurent de gauche à droite les différents états de charge jusqu'à la pleine charge, la partie inférieure décrit de droite à gauche la décharge. Pendant la charge, c'est d'abord la phase $TiNi$ qui absorbe l'hydrogène.

Lorsque la concentration correspondant au TiNiH est atteinte, l'hydrogène diffuse à travers l'interface commune dans la phase Ti_2Ni . Au moment où la concentration correspondant à la formule Ti_2NiH est atteinte, la réduction de la couche de passivation commence et la phase Ti_2NiH_y peut absorber directement de l'hydrogène par voie électrochimique. La charge est terminée lorsque la concentration correspondant à la formule $\text{Ti}_2\text{NiH}_{2,5}$ est atteinte. Les diagrammes des rayons X montrent qu'au début de la décharge seule la phase $\text{TiNiH}_{2,5}$ est déchargée. Les pics de la phase TiNiH restent inchangés quant à leur intensité et on n'observe pas de lignes de la phase TiNi . Cette observation surprenante semble en contradiction avec les résultats des essais électrochimiques obtenus avec les phases pures : les deux phases possèdent, en état de pleine charge, le même potentiel d'équilibre ($V_e = -940$ mV vs. Hg/HgO) et l'allure de la courbe potentiel/temps pendant la décharge à courant constant est identique pour les deux phases. Ces courbes montrent une augmentation du potentiel quasi-linéaire et proportionnelle à la variation de l'état de charge.

La contradiction apparente entre ces résultats s'explique par le fait que l'analyse aux rayons X ne permet que des conclusions quantitatives assez limitées. Dans le domaine étudié jusqu'à $\delta = 25^\circ$ des pics correspondant à des teneurs très faibles (5 à 10 % en poids) peuvent être masqués par le fond. L'"inexistence" des pics de la phase TiNi ne prouve donc pas encore son absence complète. Nous admettons que la phase TiNiH est également déchargée dès le début mais que sa teneur en hydrogène est constamment renouvelée par diffusion en phase solide depuis la phase Ti_2NiH_2 .

Le déficit en hydrogène reste toujours tellement faible qu'on ne peut pas le mettre en évidence par l'analyse aux rayons X. Le potentiel d'électrode est donc à considérer comme potentiel mixte des deux phases d'hydrures.

L'électrode est probablement passivée lorsque la teneur en hydrogène dans le système Ti_2NiH_y redescend à Ti_2NiH . La décharge ultérieure de cette phase n'est possible qu'à travers la phase $TiNi$; c'est-à-dire, l'hydrogène résiduel de la phase Ti_2NiH diffuse dans le réseau $TiNi$ avant d'être déchargé à l'interface électrode/électrolyte. Mises à part des variations de pentes sur les courbes potentiel/temps au cours de la décharge à courant constant, nous n'avons pas pu trouver d'autres indications, par exemple des paliers sur la courbe potentiel/temps relative à la décharge ou à la charge, qui pourraient suggérer des énergies de liaison différentes pour les différentes structures.

3.3.4. Caractéristiques électrochimiques

Dans la partie précédente, nous avons déjà discuté en détail des deux caractéristiques électrochimiques essentielles des électrodes de générateurs secondaires : de la capacité coulombique et de la réversibilité. Dans ce paragraphe, nous allons étudier d'autres caractéristiques électrochimiques des électrodes à hydrures et notamment :

- la variation du potentiel en fonction de l'état de décharge $V = f(Q)$
- les caractéristiques potentiel/courant $V = f(i)$.

Les générateurs secondaires, notamment ceux destinés à la traction doivent fonctionner dans des conditions extrêmes de température. Les températures élevées (jusqu'à 50°C environ) n'ont en général que peu d'influence sur les caractéristiques des batteries (à l'exception de la diminution de la durée de vie par corrosion et de l'augmentation de l'autodécharge). Par contre, les performances de presque tous les accumulateurs diminuent fortement à basse température. Nous avons donc étudié les courbes potentiel-courant $V = f(i)$ jusqu'à - 25°C.

Il faut ajouter que ces caractéristiques des électrodes sont sensiblement influencées par leur structure. Ainsi des électrodes très poreuses se prêtent-elles mieux à la décharge en régime élevé qu'une électrode compacte. Par contre, des électrodes poreuses sont mécaniquement moins stables, ce qui diminue leur durée de vie.

3.3.4.1. Variation du potentiel en fonction de l'état de charge

Le potentiel d'équilibre d'une électrode constituée par le mélange des différents hydrures Ti-Ni-H à l'état de pleine charge, correspond, indépendamment de la composition du mélange $TiNiH_x-Ti_2NiH_y$, au potentiel de l'électrode réversible à l'hydrogène dans le même électrolyte. Ce potentiel par rapport à une électrode de référence HgO/Hg dans la même solution (6 n KOH), est donc de $- 940 \pm 5$ mV. Lorsqu'on décharge une électrode à hydrure à courant constant (en régime intensio-statique), le potentiel de l'électrode varie linéairement en fonction du temps vers des valeurs plus positives.

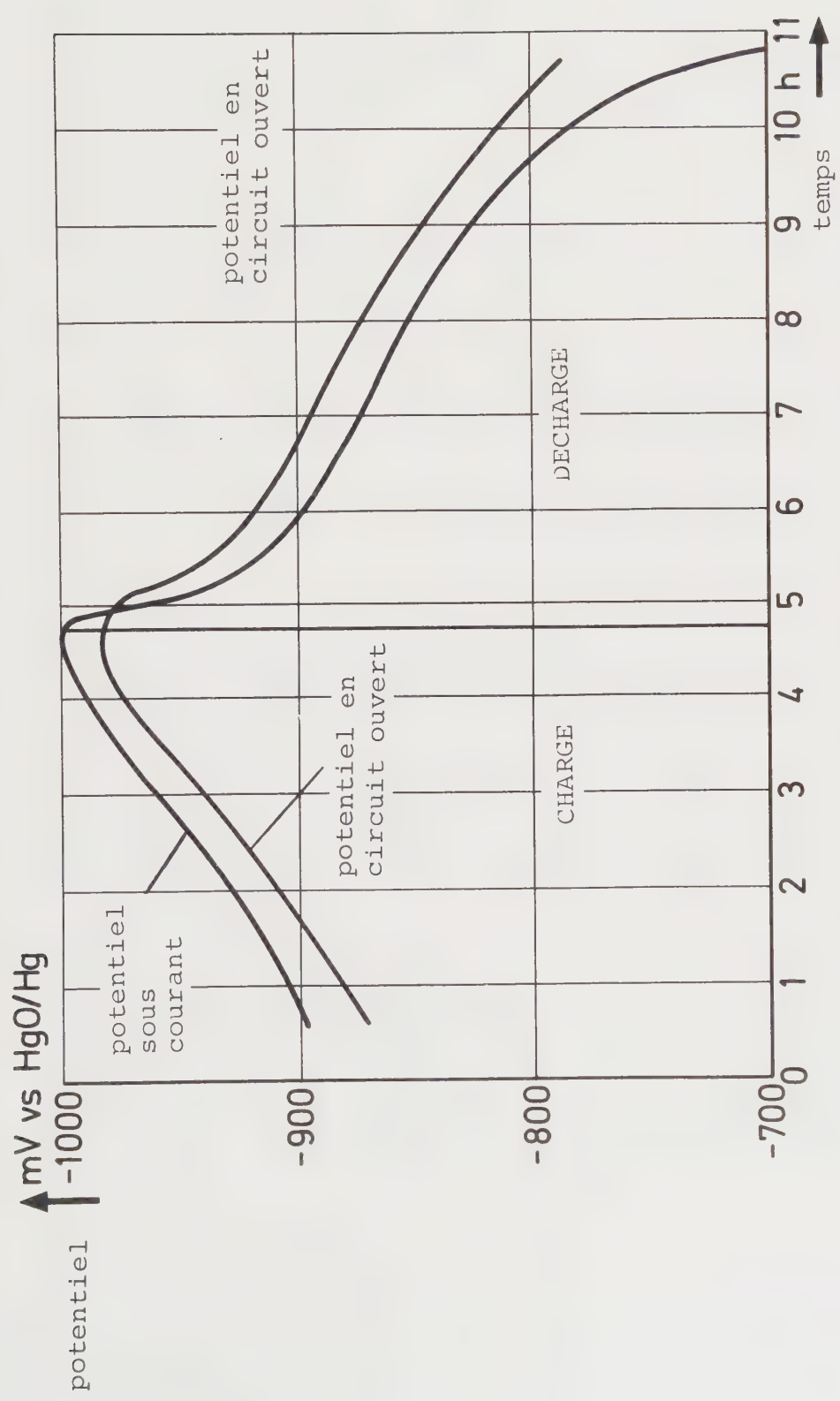


Fig. 19 : Variation du potentiel en circuit ouvert et du potentiel sous courant pendant la charge et la décharge intensivostatique ; composition 50 % en poids Ti, 50 % en poids Ni

$i_{\text{charge}} = 60 \text{ mA/g}$ $i_{\text{décharge}} = 50 \text{ mA/g}$

Pour une densité de courant donnée, l'écart entre le potentiel sous courant et le potentiel à circuit ouvert pour les différents états de charge reste constant jusqu'à une décharge de 90 % environ de la capacité pratique (Fig. 19). La capacité pratique est définie comme étant la capacité obtenue lors de la décharge jusqu'au potentiel de - 700 mV vs. Hg/HgO.

La forme de la courbe potentiel/temps est, comme le potentiel de repos, indépendante de la composition du mélange des différents hydrures Ti-Ni-H dont est constituée l'électrode et pratiquement identique pour tous les mélanges. Seules les décharges très lentes, effectuées avec des électrodes à grande porosité, permettent d'observer la variation de la caractéristique de la courbe (cf. 3.3.3.3., Fig. 17). Ces électrodes à grande porosité sont d'ailleurs très fragiles et leur durée de vie très limitée.

La capacité pratique (= capacité réversible) est atteinte lorsque le potentiel de l'électrode redescend (sous courant) à une valeur d'environ - 740 à -700 mV par rapport à HgO/Hg. Le potentiel d'équilibre des électrodes déchargées se situe vers $- 780 \pm 40$ mV par rapport à HgO/Hg ; cette valeur n'est pas très reproductible et dépend fortement de la densité du courant de décharge.

Le point important à relever en vue des applications des électrodes à hydrure est le fait qu'au cours de la décharge, le potentiel des électrodes varie donc seulement de 200 mV environ entre l'état chargé et complètement déchargé.

3.3.4.2. Caractéristiques potentiel-courant $V = f(i)$

Pour une application technique de l'électrode à hydrure, il est en outre important de connaître la variation de son potentiel en fonction du courant imposé. La Fig. 20 représente des courbes caractéristiques densité de courant-potentiel pour différents états de charge. La masse active de cette électrode contenait 30 % en poids de Ti_2Ni et 70 % de $TiNi$; elle a été préparée par frittage du mélange. Nous avons établi les courbes intensité-potentiel pour la décharge (cycle anodique) ainsi que pour la charge (cycle cathodique).

Ces courbes montrent que la polarisation de l'électrode dépend fortement de son état de charge. Tandis que pour une électrode initialement chargée à 100 % on observe une caractéristique de décharge linéaire, la polarisation est beaucoup plus importante pour une électrode partiellement déchargée et cela particulièrement pour des densités de courant anodique élevées. Cependant, même avec une électrode déchargée à 90 %, on peut encore obtenir des pointes de courant relativement importantes.

Il ressort de l'examen des courbes densité de courant-potentiel que pour des électrodes entièrement chargées, la polarisation est surtout une polarisation de résistante (la polarisation est, en effet, directement proportionnelle à l'intensité de courant) ; lorsque l'électrode est déjà fortement déchargée, c'est probablement la diffusion de l'hydrogène dans le solide qui est déterminante de la vitesse de la réaction d'électrode (polarisation de diffusion à l'intérieur de l'électrode).

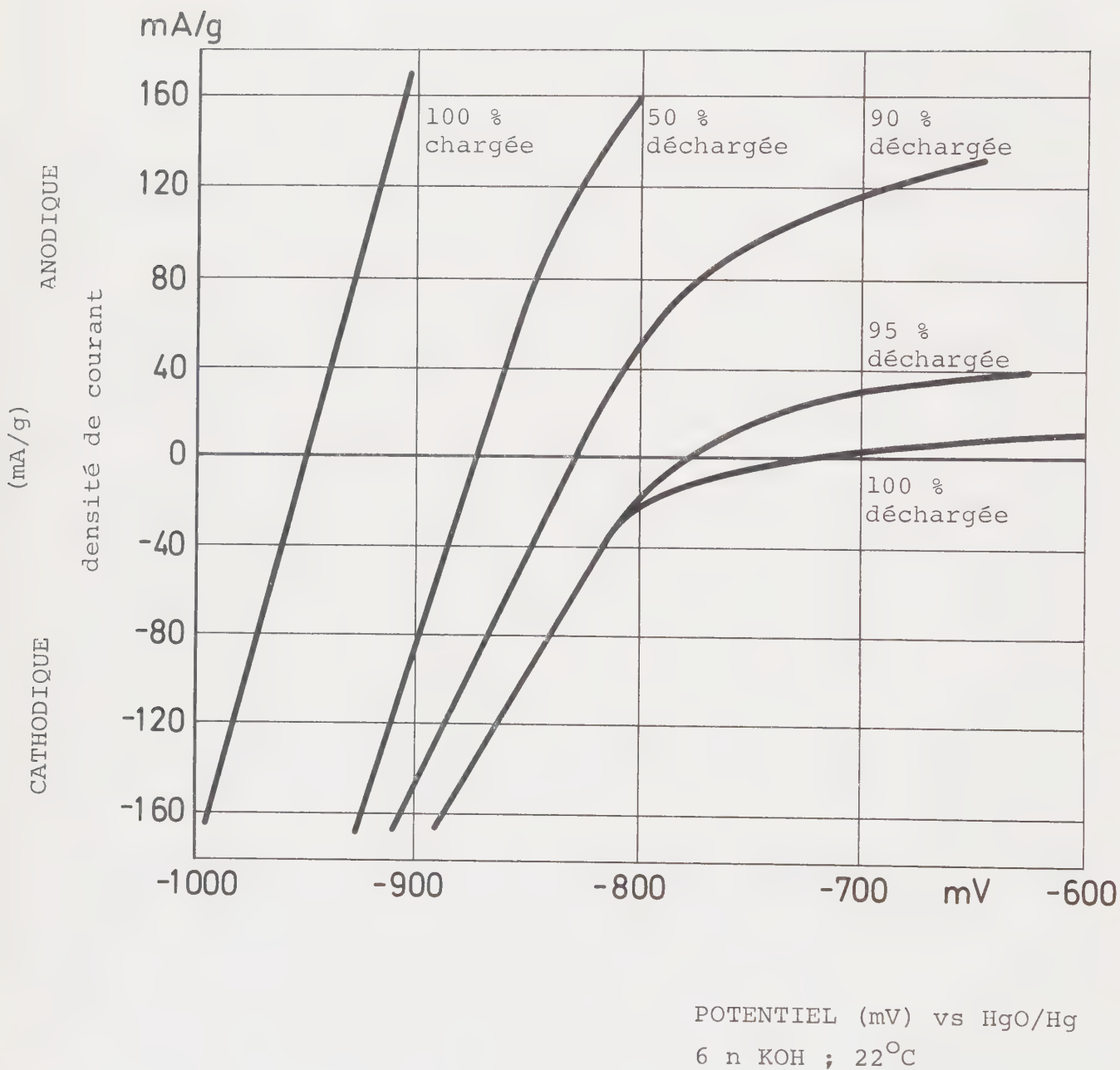


Fig. 20 : Courbes de polarisation d'une électrode composée de 30 % de Ti_2Ni et de 70 % de $TiNi$ pour différents états de charge

Les caractéristiques des courbes cathodiques sont linéaires dans le domaine de charge moyenne à forte. Une polarisation de diffusion ne peut pas se manifester ici car l'hydrogène déchargé "en excès" à l'interface électrode/électrolyte se dégage sous forme de bulles de gaz.

3.3.4.3. Effet de la température

La Fig. 21 montre l'effet de la température sur les courbes intensité-potentiel. La masse active de l'électrode étudiée consistait également en un mélange fritté de 10 % en poids de Ti_2Ni et de 90 % de $TiNi$. Le comportement en décharge de cette électrode était moins bon que celui de l'électrode décrite dans le paragraphe précédent.

Les courbes montrent clairement une chute de l'intensité de courant, pour un potentiel donné, lorsque la température diminue. Si l'on compare les intensités à une tension de - 850 mV par rapport à HgO/Hg pour différentes températures entre 20° et $- 25^{\circ}C$, on constate une forte diminution du courant qui atteint à $- 25^{\circ}C$ environ 20 % de sa valeur à $20^{\circ}C$. Le fléchissement des courbes intensité-potentiel s'accroît avec la diminution de la température, ce qui paraît indiquer l'influence croissante de la polarisation due à la diffusion de l'hydrogène.

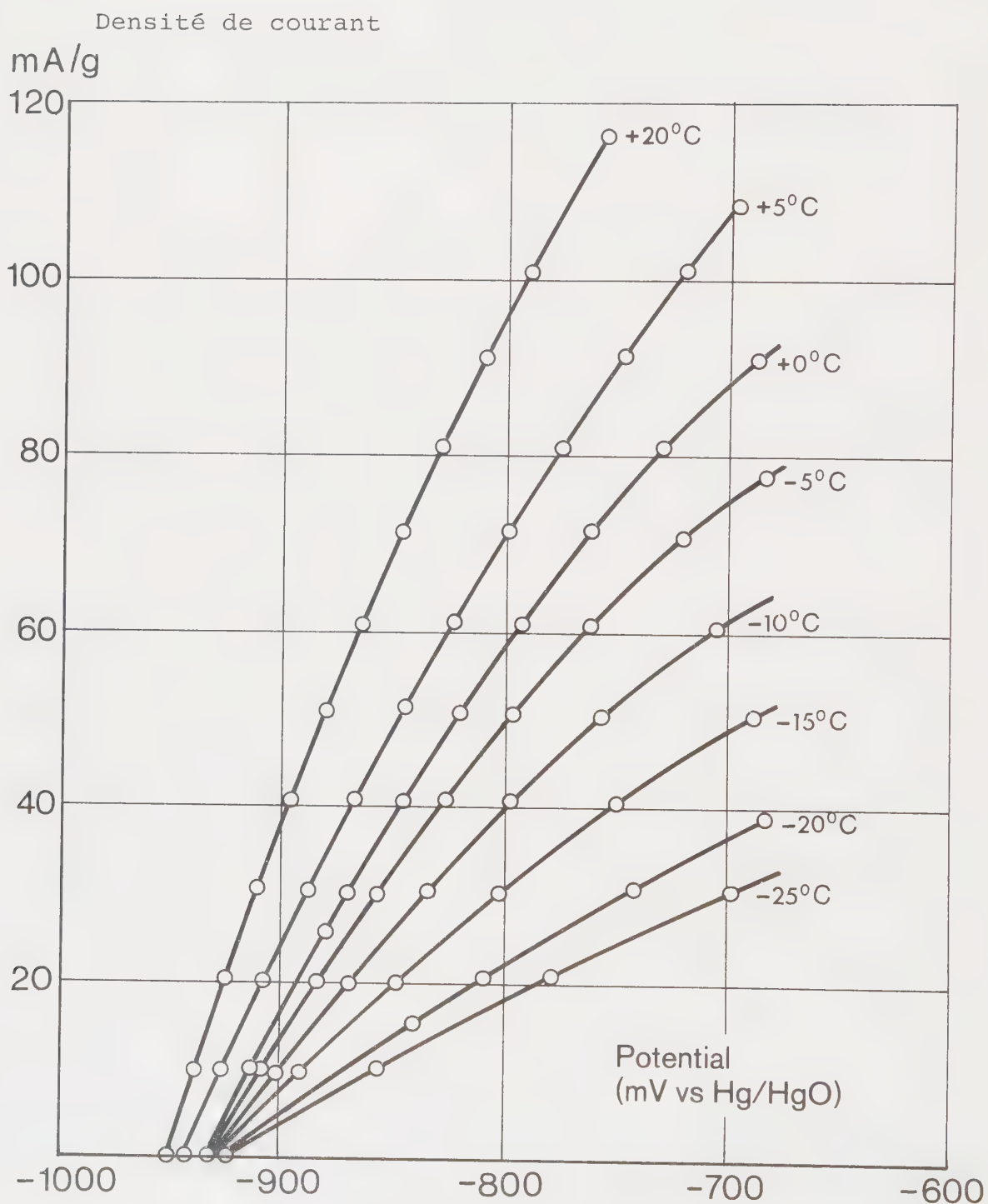


Fig. 21 : Courbes de polarisation en fonction de la température. Méthode de mesure :
intentiodynamique : $di/dt = 4 \text{ mA/min}$.

Electrode chargée à 100 %

3.3.4.4. Courant d'échange

Le courant d'échange j_0 a déjà été défini au paragraphe 2.2.1. comme étant le critère de la réversibilité et de la vitesse d'une réaction électrochimique. Dans le cas d'une électrode à hydrure , la valeur de j_0 nous permet, en particulier, de comparer la cinétique de cette réaction avec celles de l'électrode à hydrogène sur différents métaux. Sa valeur peut être déterminée expérimentalement à partir des courbes intensité-potentiel en se basant sur des relations existant entre l'intensité de courant et la surtension.

En introduisant le courant d'échange dans l'équation cinétique (cf. équations 11, 12), on obtient l'équation (26, 27, 28) :

$$25. \quad j = j_0 \left[\exp \left(\frac{\alpha n F}{RT} \cdot \eta \right) - \exp \left(\frac{-(1-\alpha) n F}{RT} \cdot \eta \right) \right]$$

qui décrit la relation entre l'intensité de courant et la surtension.

j = densité de courant

j_0 = courant d'échange (densité de courant)

α = coefficient de transfert

n = nombre de charges échangées

F = constante de Faraday

R = constante des gaz

T = température

η = surtension

Pour des surtensions η très faibles, cette équation se simplifie notablement. Pour l'électrode à hydrure, la charge n échangée au cours de la réaction est égale à 1. En effet, pour des arguments très petits, en développant l'expression exponentielle en série, on peut négliger les termes successifs à partir du 3ème :

$$26. \quad e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} \dots \sim 1 + x, \text{ pour un } x \text{ très petit}$$

$$27. \quad e^{-x} = 1 - x + \frac{x^2}{2!} - \frac{x^3}{3!} \dots \sim 1 - x, \text{ pour un } x \text{ très petit}$$

On obtient ainsi à partir de l'équation 25 :

$$28. \quad j = j_o \left[\left(1 + \frac{\alpha F}{RT} \cdot \eta \right) - \left(1 - \frac{(1-\alpha)F}{RT} \cdot \eta \right) \right]$$

et

$$29. \quad j = j_o \frac{F}{RT} \cdot \eta$$

$$30. \quad \left(\frac{\eta}{j} \right) = R_D = \frac{RT}{j_o \cdot F}$$

R_D étant défini comme la résistance de polarisation.

Cette relation est particulièrement utile dans le cas des électrodes poreuses. En effet, en raison d'une chute ohmique importante, même sous des courants relativement faibles, le potentiel mesuré est faussé, ce qui rend difficile la détermination du courant d'échange par exemple par l'intermédiaire de la relation de Tafel. Nous ne discuterons pas ici d'autres méthodes possibles (par ex. méthode d'interruption) auxquelles nous n'avons pas fait appel dans le cadre de ce travail.

3.3.4.4.1. Méthodes de mesure

Pour la détermination du courant d'échange à partir de la résistance de polarisation, nous avons appliqué la méthode d'impulsion potentiostatique cyclique. L'électrode a été soumise périodiquement à des sauts de potentiel de forme rectangulaire, symétriques par rapport au potentiel d'équilibre (Fig. 24)

Cette méthode a été employée, entre autres, par D. Berndt (30) pour la détermination de la capacité de la double couche des échantillons de nickel fritté (électrodes à hydroxyde de nickel).

Si sur ces électrodes ne se déroule aucune réaction électrochimique dans le domaine de potentiel étudié, le courant qui circule lors du saut de potentiel ne sert qu'à l'inversion de la charge de la capacité de la double couche. Par contre, lorsqu'une réaction électrochimique a lieu sur l'électrode, le courant ne devient pas nul après l'inversion de la charge de la double couche mais prend une valeur qui correspond à la vitesse de la réaction pour la surtension imposée.

Dans le paragraphe suivant, nous allons discuter à l'aide de schémas représentatifs le comportement des électrodes en présence et en absence de réaction électrochimique lors des sauts de potentiels.

3.3.4.4.1.1. Impulsions potentiostatiques sur électrodes poreuses en absence de réactions électrochimiques

Dans le cas des électrodes poreuses, une grande partie de la surface électrochimiquement active se trouve à l'intérieur de l'électrode. Cette surface est constituée par les parois des pores. Lorsqu'on impose un saut de potentiel à l'aide d'un potentiostat, la résistance de l'électrolyte à l'intérieur des pores R_{Pi} limite la vitesse d'inversion du sens du courant (en admettant que l'inertie du potentiostat soit suffisamment faible pour pouvoir être négligée). La constante de temps τ_i pour l'inversion de charge d'un tel élément de pore est (32) :

$$31. \quad \tau_i = R_{Pi} \cdot C_{Di}$$

C_{Di} = capacité de la double couche de la paroi de pore.

Les électrodes poreuses ne possèdent normalement pas de pores uniformes mais un spectre de pores. L'inversion de charge des capacités n'intervient donc pas simultanément (Fig. 22) en raison de leurs résistances et capacités différentes.

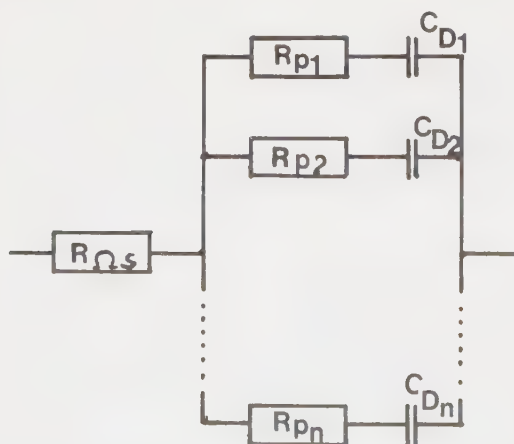


Fig. 22 : Schéma représentatif d'une électrode poreuse en absence d'une réaction électrochimique

$R_{\Omega s}$ résistance ohmique de l'électrolyte ; R_P résistance du pore
 C_D capacité de la double couche d'un pore

$$32. \quad R_{P_1} \cdot C_{D_1} \neq R_{P_2} \cdot C_{D_2} \neq R_{P_n} \cdot C_{D_n}$$

L'inversion de charge est terminée lorsque le courant est devenu nul. Dans le cas des supports poreux de nickel utilisés dans les électrodes à hydroxyde de nickel, le temps nécessaire pour une telle inversion est de l'ordre de 0,06 à 0,08 seconde (30).

La surface BET de ces électrodes était de 0,5 à 1 m²/g donc du même ordre de grandeur que celle des électrodes à hydrure. Pour la détermination de la quantité de courant capacitif, on utilise de préférence un oscillographe. On enregistre le courant sur l'ordonnée comme chute de tension dans une résistance de mesure en fonction du temps (abscisse). L'intégration graphique du diagramme donne la capacité différentielle de la double couche Q de l'électrode.

33.
$$Q = \frac{\int_0^t i dt}{\Delta V}$$

Q = capacité de la double couche

ΔV = saut de potentiel

i = courant

t = temps jusqu'à i = 0.

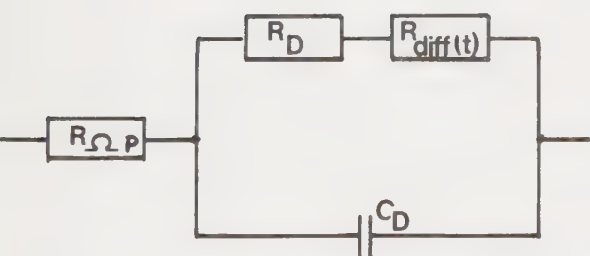
Connaissant la capacité spécifique de la double couche par unité de surface C_{oo} ($\frac{\mu F}{cm^2}$), on peut déterminer à partir de Q la surface électrochimiquement active de l'électrode :

34.
$$S = \frac{Q}{C_{oo}}$$

S = surface réelle de l'électrode.

3.3.4.4.1.2. Impulsions potentiostatiques en présence
d'une réaction électrochimique sur électrode

Lorsque l'électrode est le siège d'une réaction électrochimique, ce qui est le cas des électrodes à hydrure, après l'inversion de la charge de la double couche apparaît un courant proportionnel à la vitesse de réaction. Pour des temps de mesure relativement courts et des surtensions faibles ($\eta = 3$ à 5 mV), ce courant est limité par la résistance de transfert de charge. (cf. équation 30, chapitre 3.3.4.4.). Des durées de réaction prolongées peuvent conduire à une chute de courant provoquée par une diffusion trop lente des espèces qui réagissent électrochimiquement. Cette influence de la diffusion peut être représentée selon Vetter (33) par le schéma suivant :



R_D = résistance de transfert

R_{diff} = résistance de diffusion

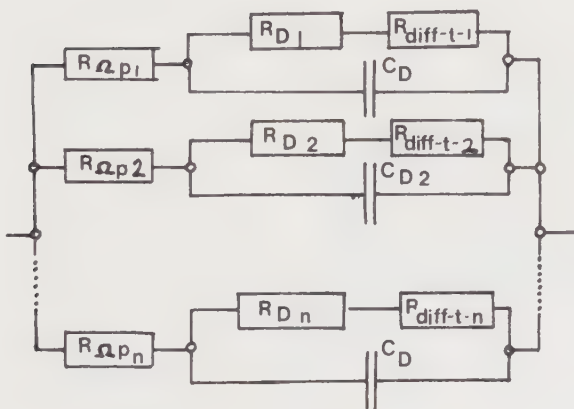
C_D = capacité de la double couche

$R_{\Omega p}$ = résistance du pore

Fig. 23a : Schéma représentatif d'un élément pore d'une électrode en présence d'une réaction électrochimique

Les résistances de transfert et de diffusion sont en série. La capacité de la double couche est en parallèle (Fig. 23a) par rapport à R_D et $R_{diff.}$.

La résistance d'électrolyte $R_{\Omega p}$ dans le pore est en série avec ce circuit. Le schéma représentatif de toute l'électrode correspond à la mise en parallèle de tous les éléments de pore (Fig. 23b).



$R_{\Omega p}$ = résistance du pore

R_D = résistance de transfert

$R_{diff.}$ = résistance de diffusion

C_D = capacité de la double couche

Fig. 23b : Schéma représentatif d'une électrode poreuse en présence d'une réaction électrochimique

3.3.4.4.1.2.1. Calcul des surtensions

Lorsqu'on soumet une électrode poreuse à une impulsion potentiostatique, le courant qui circule au début de l'impulsion provoque la charge de la capacité de la double couche. Une fois cette charge terminée, le courant est uniquement limité par les résistances de transfert et de diffusion placées en série. La résistance de transfert constitue une constante spécifique tandis que la résistance de diffusion est variable en fonction du temps. Si l'on désigne la somme des résistances en série $R_D + R_{diff}(t)$ par R_F la résistance faradique, on peut calculer R_F selon Vetter (33) en fonction du temps (valable pour $n < 5$ mV) :

$$35. \quad R_F = R_D + R_{\text{diff}}(t) = \frac{RT}{nF \cdot j_0} + \frac{RT}{n^2 F^2} \cdot \frac{2\sqrt{t}}{\sqrt{\pi}} \cdot \sum n \frac{v_i^2}{c_i \sqrt{D_i}}$$

R = constante des gaz

T = température

F = constante de Faraday

n = nombre de charges

j_0 = courant d'échange

t = durée de l'impulsion

v_i = facteurs stoechiométriques des espèces i réagissantes

c_i = concentration moyenne des espèces réagissantes i

D_i = coefficients de diffusion des espèces i

i = substances réagissantes.

L'équation montre que la résistance faradique est proportionnelle à la racine carrée du temps : avec une augmentation de t l'influence de la diffusion croît. La détermination du courant d'échange est effectuée de préférence par extrapolation graphique de la fonction $R_F = f(\sqrt{t})$ au temps $t = 0$. Si la résistance de diffusion $R_{\text{diff}}(t)$ est très petite par rapport à la résistance de transfert R_D , on observe, après la charge de la capacité de la double couche (au moins pendant des temps de mesures courtes) un courant constant indépendant du temps qui permet de calculer directement le courant d'échange. La Fig. 24 (haut) montre la forme de la tension

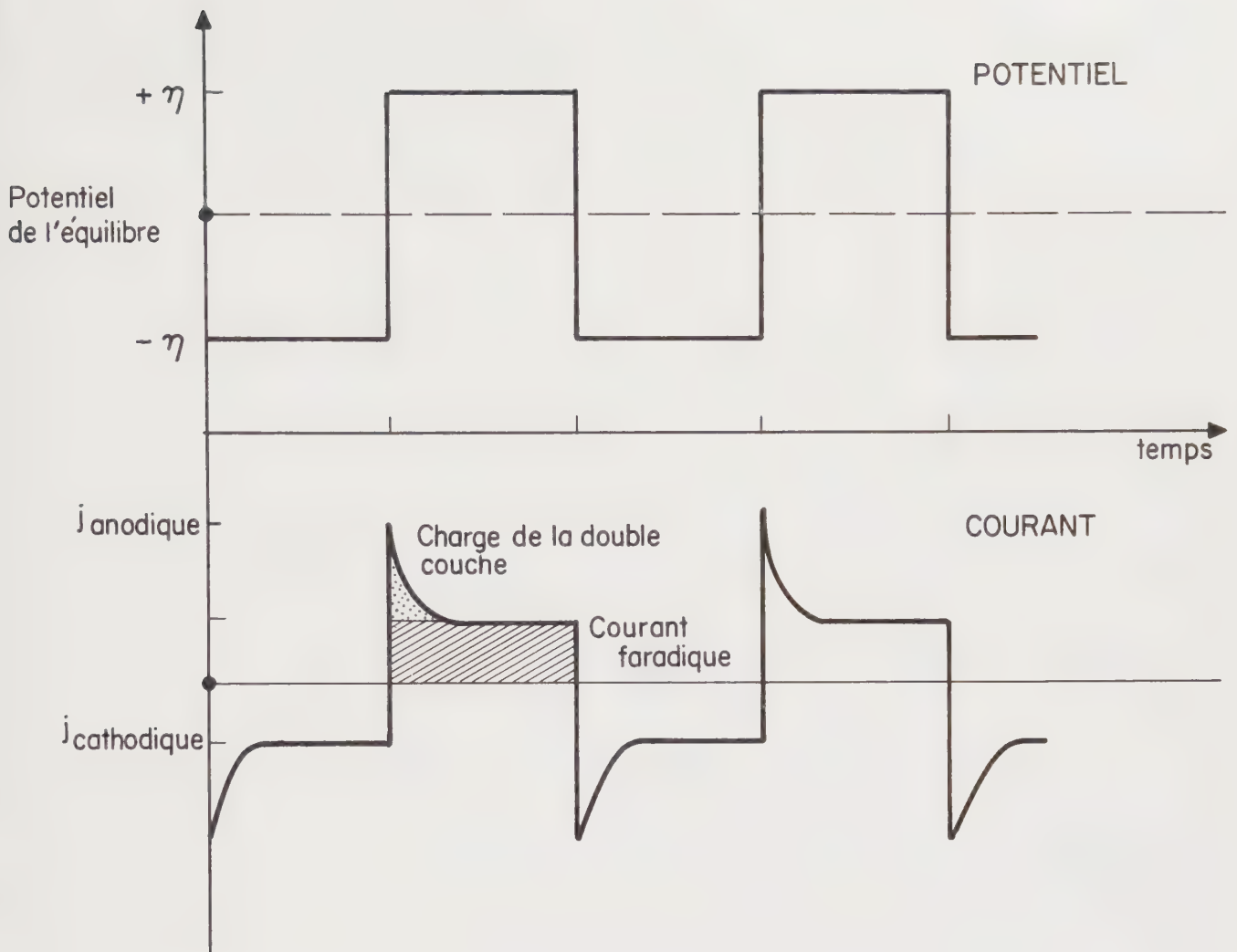


Fig. 24 : Méthode potentiostatique impulsionnelle (cyclique). Variation imposée du potentiel d'électrode (courbe supérieure) et courant obtenu (courbe inférieure) en fonction du temps.

imposée à l'électrode et la courbe du bas l'intensité de courant correspondante observée en fonction du temps. Le pic qui s'inscrit au début de chaque saut de potentiel (inversion de la charge de la capacité de la double couche) s'atténue rapidement et le courant devient constant.

Pour les électrodes à hydrure, on peut, sur la base de différentes hypothèses qui nous apparaissent plausibles dans les conditions de notre expérience, négliger la résistance de diffusion. En effet, en admettant que la densité du courant d'échange d'une électrode à hydrure équivaut à celle de la meilleure électrode à l'hydrogène, l'électrode de platine platinée ($j_{O\ Pt} = 1\text{ mA/cm}^2$ (35)), on obtient la résistance de transfert R_D à température ambiante selon l'équation :

$$36. \quad R_D = \frac{RT}{nF \cdot j_O} = \frac{8,31 \cdot 300}{96500 \cdot 0,001} = \underline{\underline{25,8\ \Omega \cdot \text{cm}^2}}$$

R = constante des gaz = $8,31\text{ J/}^\circ\text{K} \cdot \text{mole}$

T = 300°K

j_O = $0,001\text{ A/cm}^2$

F = constante de Faraday = $96500\text{ A} \cdot \text{sec/eq}$

Afin de pouvoir estimer la valeur de la résistance de diffusion, nous admettons que le temps de mesure t est égal à 1 sec. et c'est la diffusion de l'hydrogène qui détermine la vitesse de la réaction et enfin que la valeur numérique du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans la phase solide de l'électrode est à peu près la même que dans les alliages Pd-Ag ($D \sim 10^{-18}\text{ cm}^2\text{ sec}^{-1}$ (36)).

La concentration de l'hydrogène dans la phase solide est calculée à partir de la densité roentgénographique (environ 6 g/cm^{-3})^{*} ; elle est de $0,05 \text{ atome-gramme H/cm}^3$ pour $\text{Ti}_2\text{NiH}_{2,5}$. Pour l'estimation de la résistance de diffusion à l'état partiellement déchargé, nous avons pris un C_H de $0,03 \text{ atome-gramme H/cm}^3$.

Dans un électrolyte fortement alcalin, la concentration en ions OH^- est de l'ordre de $C_{\text{OH}^-} = 0,001 \text{ ion grammes/cm}^3$ et le coefficient de diffusion dans ce milieu est de $D_{\text{OH}^-} = 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$.

Avec ces valeurs numériques, on peut calculer $R_{\text{diff}}(t)$ pour un temps de mesure de $t = 1 \text{ sec}$:

$$\begin{aligned}
 37. \quad R_{\text{diff}}(t) &= \frac{RT}{n^2 F^2} \cdot \frac{2\sqrt{t}}{\sqrt{\pi}} \cdot \sum \frac{v_i^2}{c_i \cdot \sqrt{D_i}} \\
 &= \frac{8,31 \cdot 300 \cdot 2 \cdot \sqrt{1} \cdot 1}{96500^2 \cdot \sqrt{\pi} (0,03 \cdot \sqrt{10^{-8}} + 0,001 \cdot \sqrt{10^{-4}})} \\
 &= \underline{\underline{0,023 \, \Omega \cdot \text{cm}^2}}
 \end{aligned}$$

t = temps de mesure

v_i = coefficient stoechiométrique (ici égal à 1)

c_i = concentration moyenne

D_i = coefficient de diffusion.

Ainsi la résistance de diffusion d'une électrode à hydrure est en effet à peu près 1000 fois plus petite que la résistance de transfert et peut donc être négligée.

* Mode de calcul : somme des masses des atomes par cellule élémentaire divisée par le volume de la cellule.

3.3.4.4.1.2.2. Détermination de la résistance ohmique

Lors de la mesure et du contrôle du potentiel par le potentiostat, une erreur systématique est introduite due à la chute de tension dans l'électrolyte (résistance ohmique). Cette erreur ne peut pas être évaluée par le calcul. Par contre, elle peut être déterminée aisément expérimentalement. La résistance ohmique se distingue par rapport aux autres types de polarisation par une constante de temps très faible ($\tau < 10^{-10}$ sec (34)), ce qui permet de la mesurer expérimentalement. Lorsqu'on soumet une électrode à une impulsion intensiostatique rectangulaire (saut de courant), le potentiel augmente immédiatement après l'enclenchement de l'impulsion de la valeur $\Delta V = \eta_{\Omega}$. Les variations de potentiel dues aux réactions électrochimiques apparaissent par contre beaucoup plus lentement.

Pour l'enregistrement de la courbe potentiel-temps pendant une impulsion intensiostatique, nous avons utilisé un oscillographe. La résistance ohmique est donnée par le rapport du saut initial de potentiel η_{Ω} et de la densité de courant j imposée :

$$38. \quad R_{\Omega} = \frac{\eta_{\Omega}}{j}$$

R_{Ω} = résistance ohmique

η_{Ω} = surtension ohmique

j = densité de courant

η_{total} = polarisation totale = ΔV tension d'électrode à la sortie du potentiostat

La polarisation globale corrigée pour la chute ohmique fournit $\eta_D + \eta_{\text{diff.}}$:

$$39. \quad \eta_D + \eta_{\text{diff}(t)} = \eta_{\text{total}} - \eta_{\Omega} = \eta_{\text{total}} - R_{\Omega} \cdot j$$

3.3.4.4.1.3. Détails techniques

3.3.4.4.1.3.1. Appareillage

Pour effectuer les mesures expérimentales, nous avons utilisé un potentiostat Wenking PCA 72 avec un temps de réponse très court (10^{-6} sec). Les impulsions étaient imposées à l'aide d'un générateur de fonctions Philips. Les signaux provenant du générateur ont été réduits au moyen d'un jeu de résistances dans un rapport 100 : 1. Un branchement direct du générateur au potentiostat n'était pas possible étant donné que les impulsions du générateur aux faibles amplitudes ($\Delta V < 100$ mV) n'étaient pas stables. Les diagrammes potentiel-temps (resp. courant-temps) ont été enregistrés directement par photographie de l'écran de l'oscilloscope (Tektronix, modèle 502). Les connexions étaient établies avec des câbles coaxiaux blindés et la cellule de mesure était placée pendant ces essais dans une cage de Faraday. La fréquence des impulsions était de l'ordre de 0,5 Hertz, l'amplitude variait entre 0,2 et 7 mV (0,2 ; 0,5 ; 1 ; 2 ; 4 ; 7 mV).

Etant donné qu'aux amplitudes maximales des impulsions, on n'obtenait un courant constant qu'après 1 sec., nous avons retenu pour la détermination de j_0 uniquement les mesures effectuées avec des amplitudes jusqu'à 2 mV. Pour la détermination de la résistance ohmique, nous avons chargé les électrodes en régime intensiostatique à 10 mA en mesurant le saut de potentiel sur l'oscillographe au moment du déclenchement du courant.

3.3.4.4.1.3.2. Mode opératoire

3.3.4.4.1.3.2.1. Mesure de la résistance de transfert

La résistance de transfert R_D est déterminée à partir du courant stationnaire qui s'établit après l'inversion de la charge de la capacité de double couche lors de l'impulsion potentiostatique. Comme nous l'avons montré au chapitre 3.3.4.4., on peut déterminer la résistance de transfert et en conséquence la densité du courant d'échange à partir du rapport de la polarisation de transfert η_D et de la densité de courant (pour des η_D faibles) selon :

$$40. \quad \left(\frac{\eta_D}{j}\right)_{\eta \rightarrow 0} = R_D = \frac{RT}{j_o \cdot F \cdot n}$$

La densité du courant d'échange dépend fortement de la concentration, plus exactement de l'activité, de l'hydrogène dans la phase solide de l'hydrure. Il faut donc s'attendre à une variation de la densité du courant d'échange en fonction de l'état de charge de l'électrode. Nous avons par conséquent entrepris des mesures sur des électrodes à différents états de charge. Afin de perturber le moins possible l'équilibre, nous avons imposé les impulsions potentiostatiques d'une façon symétrique par rapport à l'équilibre. Chaque saut de potentiel cathodique était suivi d'une impulsion anodique de même hauteur et de même durée. Avant chaque mesure, les électrodes étaient soumises pendant 2 heures environ à ces impulsions potentiostatiques. A chaque potentiel d'équilibre, nous avons procédé à plusieurs mesures consécutives avec des amplitudes d'impulsion différentes.

Nous avons trouvé jusqu'à une amplitude de 2 mV des valeurs de R_D constantes, indépendantes de la hauteur de l'impulsion. Aux amplitudes supérieures, par contre, nous n'avons pas obtenu des courants stationnaires pour un temps de mesure de 1 sec par demi-impulsion.

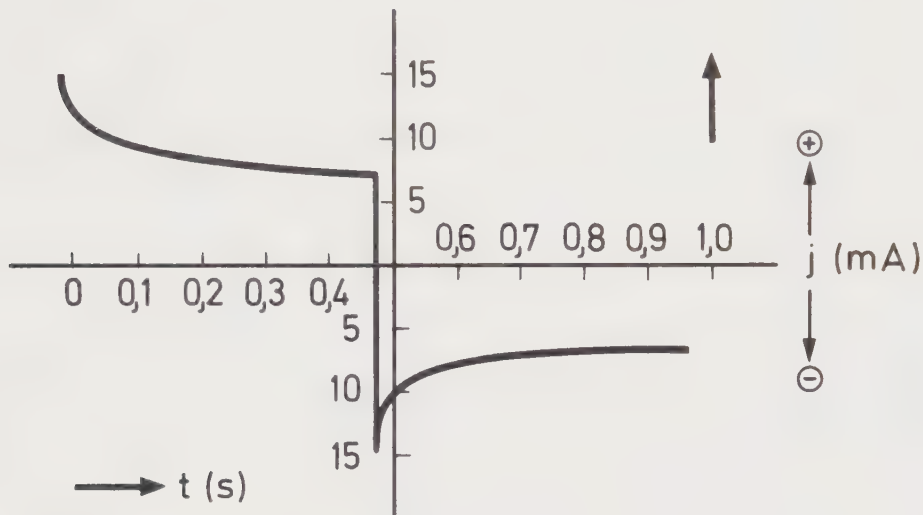


Fig. 25 : Courbe de densité de courant pendant une impulsion potentiostatique. Amplitude d'impulsion choisie trop haut. Courbe n'arrive pas aux valeurs de courant stationnaires.

Avec des électrodes presque complètement déchargées (importance de décharge > 80 %), nous n'avons pas pu observer de courant stationnaires, même aux faibles amplitudes, vraisemblablement en raison d'une forte résistance de diffusion.

3.3.4.4.1.3.2.2. Résultats

Sur la Fig. 26, nous avons tracé la courbe de la densité du courant d'échange en fonction de l'état de charge des électrodes. Il s'agit d'une électrode contenant à l'état chargé 70 % en poids de TiNiH et 30 % de $\text{Ti}_2\text{NiH}_{2,5}$. Ce diagramme montre clairement que la densité du courant d'échange dépend fortement de l'état de charge, c'est-à-dire de la concentration d'hydrogène dans l'hydrure métallique. Ce résultat est en bon accord avec les relations qui existent entre la concentration et la densité de courant d'échange (cf. chapitre 2.2.1., équation 11).

Dans ce diagramme, la densité de courant d'échange est exprimée par rapport à la surface et par rapport à la masse de l'électrode.

On prend la masse comme référence lorsqu'il n'y a pas de données sur la surface réelle de l'électrode. Mais ceci n'a de sens que si l'on compare des électrodes à surface et porosité semblables. Etant donné que la structure des électrodes poreuses dépend des conditions de préparation (granulométrie de la poudre, pression, température et durée pendant le pressage à chaud, etc.), la densité de courant d'échange des électrodes Ti-Ni-H varie entre 40 et 150 mA/g pour une même composition.

Normalement, on réfère la densité de courant à la surface géométrique extérieure des électrodes. Pour des électrodes poreuses, la surface réelle est toujours plus élevée, généralement de plusieurs ordres de grandeur, que la surface géométrique. Etant donné que la réaction électrochimique se passe sur toute la surface interne de l'électrode, les densités de courant devraient être référées à celles-ci.

densité de
courant
d'échange

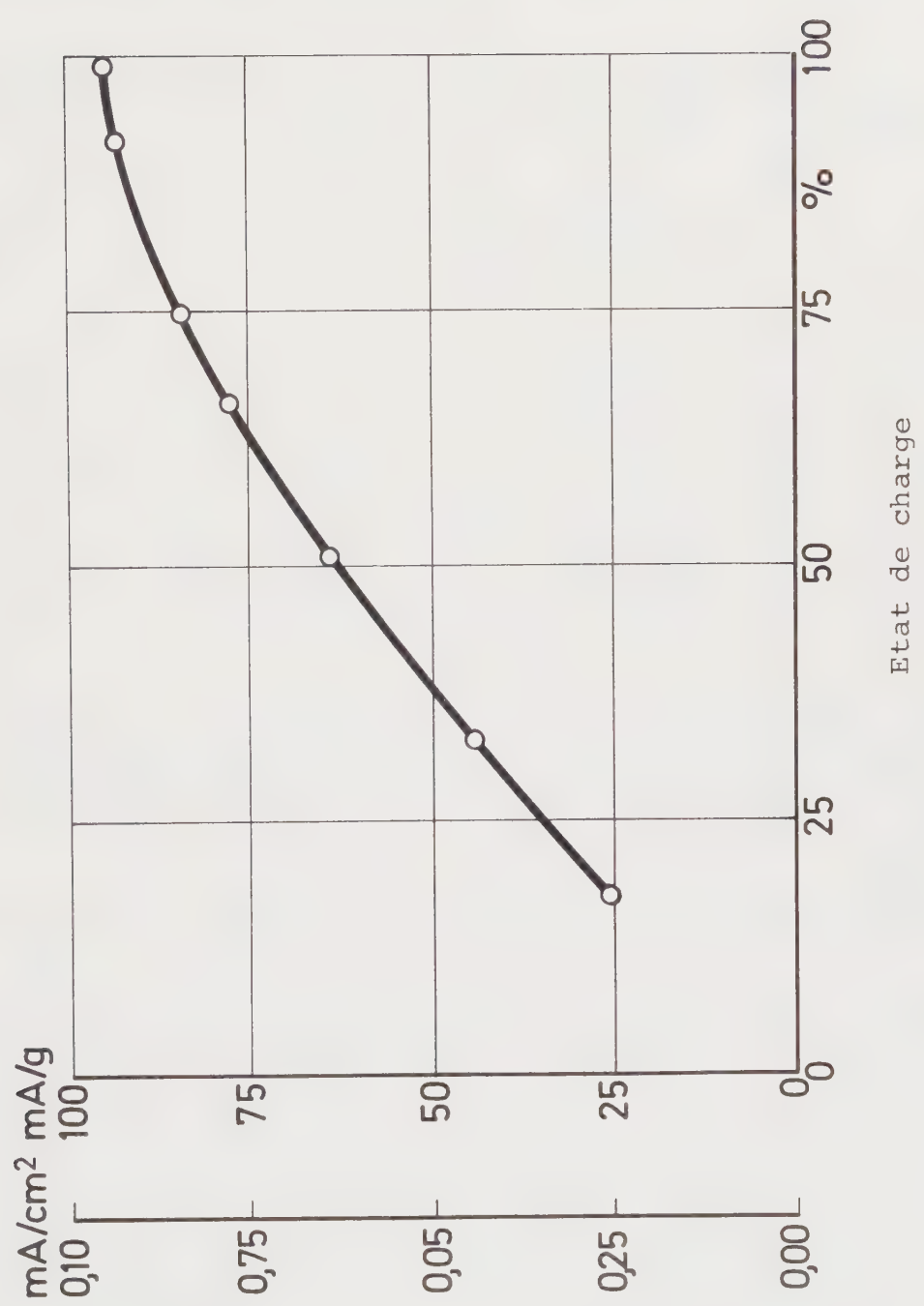


Fig. 26 : Densité de courant d'échange en fonction de l'état de charge de l'électrode. Composition : 30 % Ti₂Ni ; 70 % TiNi.

Nous avons effectué des essais en vue de déterminer la surface réelle par la méthode classique BET et par une méthode électrochimique. Nous y reviendrons en détail dans le chapitre suivant.

En état de pleine charge, nous avons trouvé, comme le montre le diagramme (Fig. 26) :

$$j_o = 0,1 \pm 0,05 \text{ mA/cm}^2$$

=====

Les différences entre les phases pures $\text{Ti}_2\text{NiH}_{2,5}$ et TiNiH sont du même ordre de grandeur que les limites d'erreur indiquées. Cependant, il semble que le courant d'échange du composé pur $\text{Ti}_2\text{NiH}_{2,5}$ soit un peu plus élevé que celui de TiNiH . Pour des mélanges de phases $\text{TiNiH}/\text{Ti}_2\text{NiH}_{2,5}$ on a trouvé des valeurs qui correspondent relativement bien à la valeur moyenne de deux phases pures.

Le courant d'échange est donc presque du même ordre de grandeur que celui de l'hydrogène sur une électrode de platine lisse (38) et il est environ 10 fois plus élevé que sur une électrode en nickel Raney (35, 39).

Tableau 8 : Log du courant d'échange de la réaction de dégagement d'hydrogène sur différents métaux comparés à celui d'une électrode à hydrure (T = 25°C) (39)

Métal	Système	Electrolyte	$\lg j_0$ (A/cm ²)
Pt lisse	H ⁺ /H ₂	H ₂ SO ₄	- 3,8
Pt platiné	H ⁺ /H ₂	H ₂ SO ₄	- 3,1
Hg	H ⁺ /H ₂	H ₂ SO ₄	- 12,1
Ni	H ⁺ /H ₂	H ₂ SO ₄	- 5,2
W	H ⁺ /H ₂	H ₂ SO ₄	- 5,9
Pb	H ⁺ /H ₂	H ₂ SO ₄	- 11,3
Ti-Ni-H	H ⁺ /Me-H	6n KOH	- 4

Nous pouvons donc considérer l'électrode titane-nickel-hydrogène comme une électrode ayant une activité relativement bonne.

3.3.4.4.1.3.2.3. Mesures de la surface réelle de la masse active

La surface réelle des électrodes peut être déterminée selon plusieurs méthodes. Normalement, on a recours à la méthode BET qui est basée sur la mesure de la quantité d'azote adsorbée à la surface d'échantillon à basse température (37). Par cette méthode, nous avons déterminé la surface réelle de différentes fractions de la masse active (Fig. 27). En plus, nous avons tâché de déterminer la surface réelle par une méthode électrochimique.

Lors de l'interprétation des courbes courant-temps concernant des électrodes poreuses (chapitre 3.3.4.4.1.1.) soumises à des impulsions potentiostatiques, nous avons montré qu'il est possible de calculer à partir de ces résultats la surface électrochimiquement active (équation 34). Pour pouvoir effectuer ce calcul, il faut connaître la capacité spécifique de la double couche C_{oo} ($\mu F/cm^2$) rapportée à la surface réelle. Connaissant la quantité d'électricité nécessaire à la charge de la capacité de la double couche, on obtient par un calcul simple :

$$40. \quad S = \frac{\int_0^t i dt}{C_{oo} \Delta V} = \frac{Q}{C_{oo}}$$

C_{oo} = capacité spécifique différentielle de la double couche

S = surface réelle

Q = capacité de la double couche

i = courant mesuré

t = temps de mesure

ΔV = saut de potentiel imposé

La capacité Q est obtenue par intégration graphique du diagramme courant-temps (Fig. 24). Par contre, la capacité différentielle spécifique de la double couche n'est pas connue a priori.

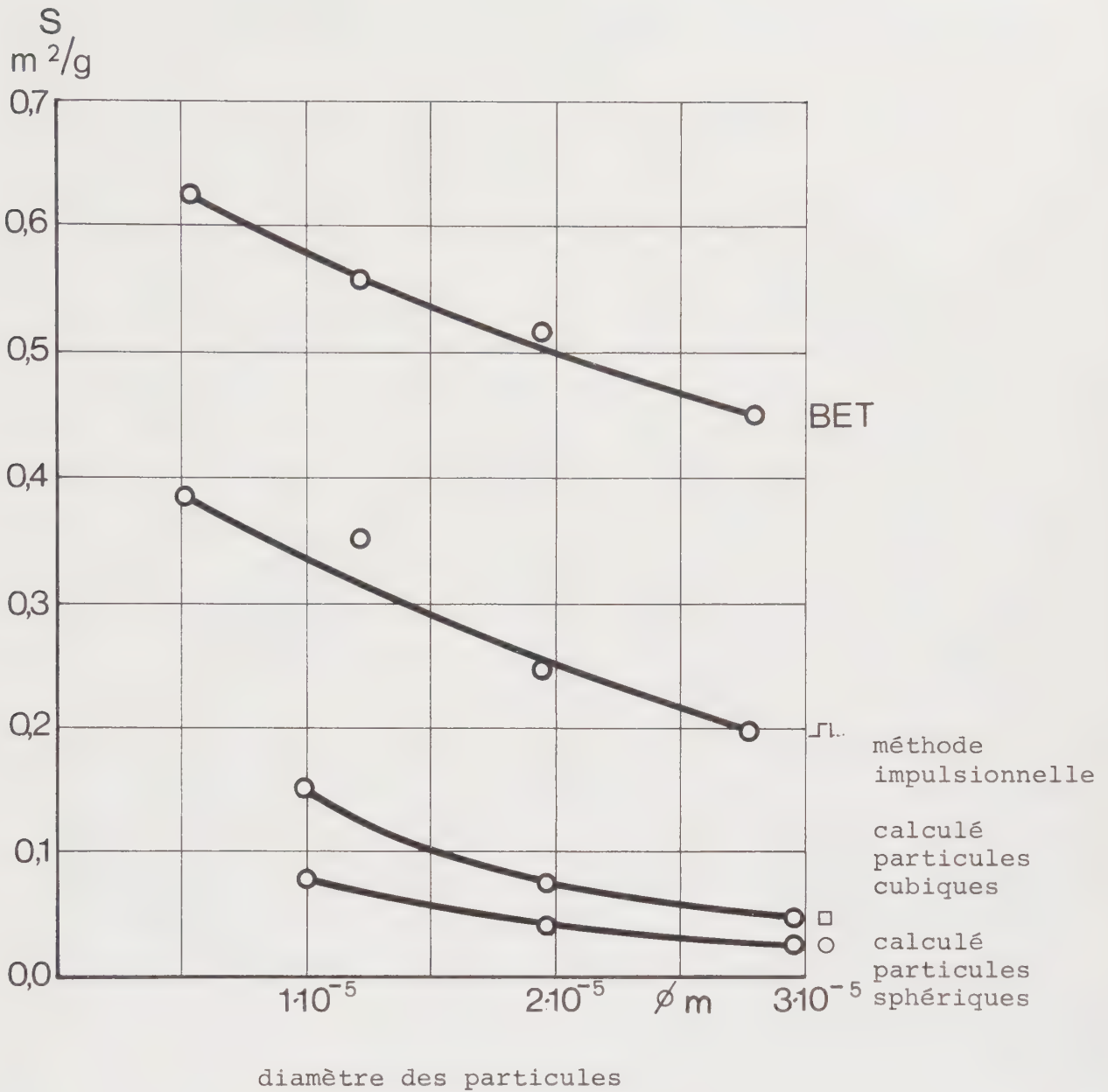


Fig. 27 : Détermination de la surface réelle selon la méthode impulsionnelle et la méthode BET en fonction du diamètre des particules. A titre de comparaison, nous avons également calculé les surfaces réelles en admettant des particules sphériques et cubiques. La différence entre surface mesurée et calculée conduit à un facteur de rugosité entre 2 et 6. S = surface réelle.

3.3.4.4.1.3.2.3.1. Capacité différentielle spécifique
de la double couche

Afin de pouvoir déterminer la capacité différentielle spécifique de la double couche, il fallait préparer des électrodes dont la surface réelle pouvait être mesurée avec précision. La préparation d'électrodes compactes n'était pas possible par la technique de pressage à chaud. Nous avons donc eu recours à la préparation d'alliages Ti-Ni par fusion dans un four à haute fréquence. Ces échantillons ne furent pas hydrogénés. Après la fusion, les échantillons ont été découpés, l'une des faces a été polie et les autres, après avoir mesuré la surface polie ont été obturées par l'araldite. Les échantillons ont été placés dans une cellule de mesure et chargés cathodiquement pendant 30 min environ avec une densité de courant de 1 mA/cm^2 . Ce traitement conduit à une hydrogénation superficielle de l'électrode, son potentiel correspond alors au potentiel de repos des électrodes à hydrure chargées ($- 940 \text{ mV vs. Hg/HgO}$). Immédiatement après l'hydrogénation, nous avons procédé à la mesure de la capacité de double couche selon la méthode du saut de potentiel décrite au chapitre 3.3.4.4.1.1.3. Le traitement cathodique provoquait un léger dépolissage. Un examen microscopique après la mesure nous a conduits à estimer un facteur de rugosité* de l'ordre de 5.

*

Facteur de rugosité : relation entre la surface réelle et la surface géométrique mesurée par un pied à coulisse.

Les valeurs suivantes de capacité différentielle de double couche ont été mesurées sur des électrodes dont le potentiel était d'environ - 940 mV vs. Hg/HgO :

TABLEAU 9

Composé formule de l'alliage	Capacité différentielle spécifique
TiNi	15 - 20 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$
Ti ₂ Ni	30 - 40 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$
Mélange* TiNi/Ti ₂ Ni	~ 20 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$

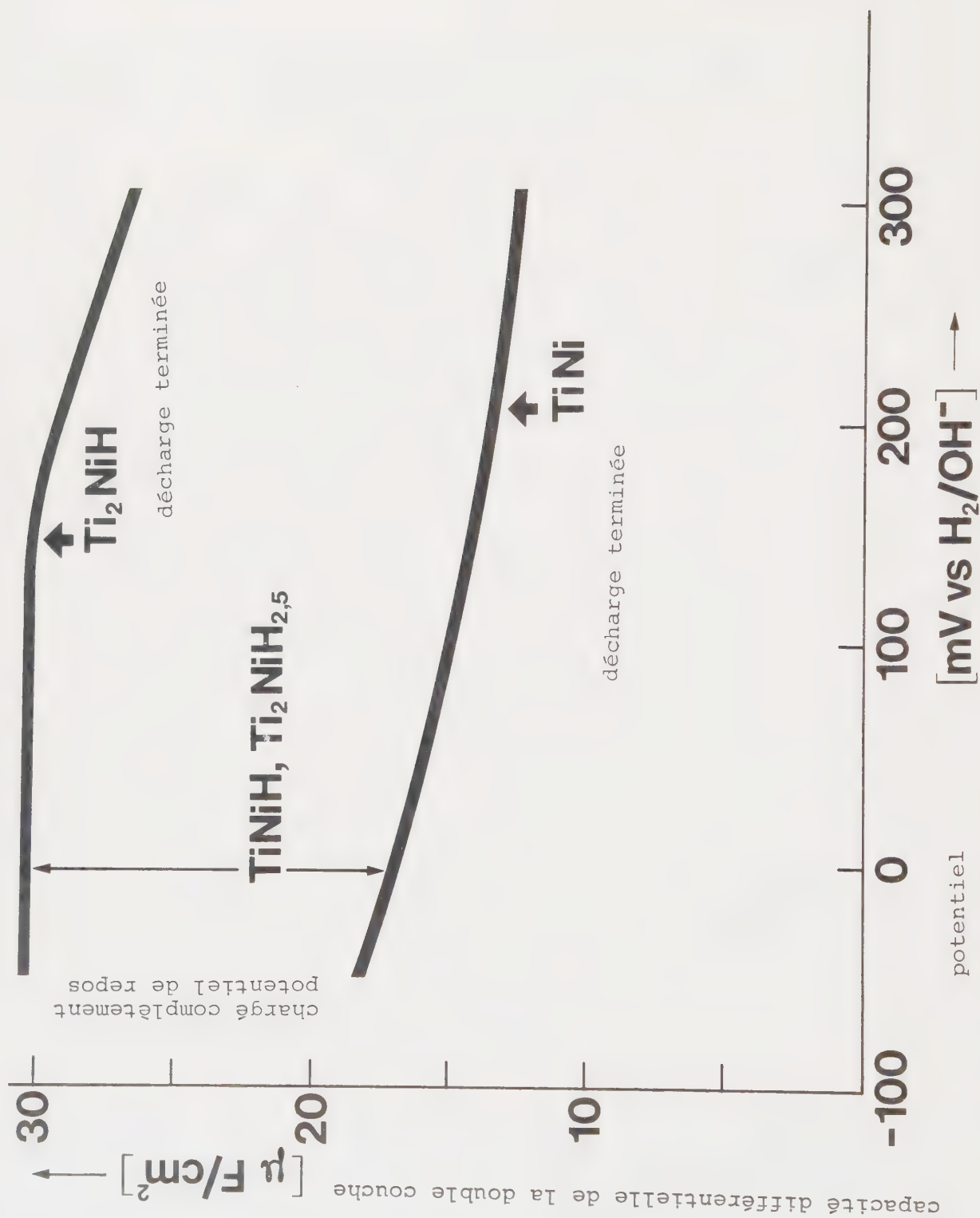
*
70-50 % en poids TiNi
30-50 % en poids Ti₂Ni

L'incertitude de ces valeurs est due à l'estimation grossière de la rugosité.

3.3.4.4.1.3.2.3.2. Variation de la capacité différentielle de la double couche en fonction de l'état de charge

Les mesures selon la méthode impulsionnelle potentiostatique fournissent deux informations en même temps : la résistance de transfert qui est utilisée pour le calcul du courant d'échange et la capacité différentielle de la double couche dans le domaine de potentiel étudié. Généralement, la capacité différentielle de la double couche dépend du potentiel.

Fig. 28 : Capacité différentielle de la double couche des phases pures Ti_2NiH_y et TiNiH_x pour différents états de décharge (facteur de rugosité = 2)



Cependant, les variations interviennent d'une façon régulière au moins dans des fourchettes étroites de potentiel (27). L'apparition d'irrégularités dans le tracé de la courbe indique probablement la formation d'une couche passive ou l'adsorption de certaines espèces contenues dans l'électrolyte.

Nous avons déterminé la variation de la capacité de la double couche des deux composés Ti-Ni afin de mettre en évidence l'hypothèse de la passivation de la phase Ti_2NiH .

Les résultats sont représentés dans la Fig. 28 ; on a toujours obtenu des valeurs environ deux fois plus élevées pour des échantillons Ti_2NiH_y que pour TiNiH_x . Les courbes se rapportant aux électrodes TiNiH_x étaient très reproductibles tandis que celles concernant Ti_2NiH_y variaient fortement d'un échantillon à l'autre. Ceci est probablement dû à la formation irrégulière et en partie irréversible de couches passives.

Dans le calcul de la capacité différentielle, nous avons négligé la variation de la surface d'électrode avec l'état de charge. Selon les analyses aux rayons X, la variation linéaire maximale du paramètre cristallin est de 6 %, l'erreur dans le calcul de la surface est donc au maximum de 12 % environ. Cette erreur est inférieure à la précision de mesure de la capacité qui est estimée à 25 %. Puisque nous n'avons pas cherché à déterminer les valeurs absolues mais leur variation en fonction du potentiel, on peut se permettre de négliger cette variation de la surface d'électrode.

4.

CONCLUSIONS

Dans le cadre de ce travail, nous avons étudié un certain nombre d'alliages de titane qui peuvent former des hydrures et avons déterminé leur pouvoir d'absorption et de désorption réversible de l'hydrogène. L'objectif de l'étude était de déterminer expérimentalement si de tels hydrures d'alliage peuvent être envisagés comme électrodes négatives dans des batteries secondaires.

Afin de satisfaire aux exigences d'une électrode négative d'accumulateur, les électrodes à hydrure doivent posséder une capacité coulombique élevée, une bonne réversibilité, une longue durée de vie et un bon comportement en régime de courant élevé. De plus, le coût de fabrication du matériau d'électrode doit être économiquement acceptable.

Parmi les nombreux alliages d'hydrure de titane étudiés, seuls les hydrures TiNiH et $\text{Ti}_2\text{NiH}_{2,5}$ remplissent ces conditions. L'hydrogène de la phase TiNiH est échangé quantitativement et fournit une capacité coulombique d'environ 200 à 240 Ah/kg, tandis que la capacité réversible de la phase $\text{Ti}_2\text{NiH}_{2,5}$ s'élève à 180-220 Ah/kg.

Les capacités les plus élevées sont obtenues lorsqu'on utilise un mélange des deux hydrures comme masse active. On peut ainsi obtenir des capacités coulombiques de l'ordre de 300 à 320 Ah/kg. Cette augmentation de la capacité par rapport aux phases pures s'explique par le mécanisme de transfert de l'hydrogène entre les deux phases à l'état solide. Ce mécanisme de transfert a pu être étudié au moyen d'analyses de la masse active aux rayons X pendant la charge et la décharge de l'électrode.

Les caractéristiques électrochimiques, notamment le courant d'échange, de ces électrodes Ti-Ni-H ont été déterminées. Le courant d'échange qui est une mesure de la vitesse de réaction électrochimique est du même ordre de grandeur que celui pour la réaction du dégagement d'hydrogène sur une électrode de platine lisse, c'est-à-dire qu'il est favorable.

La durée de vie, à savoir le nombre des cycles de charge/décharge des électrodes Ti-Ni-H a été déterminée approximativement. Jusqu'à maintenant, il était possible d'effectuer avec ces électrodes plus de 300 cycles sans que la capacité tombe en dessous de 150 Ah/kg.

Les résultats obtenus dans le cadre de cette étude permettent d'envisager l'emploi des alliages Ti-Ni-H comme masse active des électrodes négatives d'accumulateurs alcalins. On peut s'attendre avec ces nouvelles masses actives à des densités d'énergie de 40 à 55 Wh/kg, qui sont remarquablement supérieures à celles des accumulateurs classiques tels que Pb/PbO₂ et Ni/Cd.

Entretemps, ces valeurs ont été atteintes avec des prototypes construits à l'échelle de laboratoire (40) et dans lesquels des électrodes positives d'hydroxyde de nickel commerciales avec une capacité de l'ordre de 100 Ah/kg d'électrode ont été utilisées. Une augmentation de la densité d'énergie paraît encore possible si l'on réussit à accroître la capacité de l'électrode positive.

1. D.H. MEADOWS et al., Halte à la croissance, Librairie Arthème Fayard, 1972, p. 174
2. L'Expansion, juillet/août 1972, No 54, 91
3. MUELLER, Metall, Tome 27, 1973, 59, 60
4. Hideo BABA, A new zinc-air fuel battery system Sony Corporation, Japan, September 1970
5. R.B. SCOTT, W.H. DENTON, C.M. NICOLS, Technology and Uses of Liquid Hydrogen, Pergamon Press, Oxford, London, 1964
6. K. KORDESCH, Union Carbide Corporation, Parma/Ohio, USA, Private communication
7. R.J. MEIJERS, Möglichkeiten des Stirling-Fahrzeugmotors in unserer künftigen Gesellschaft, Philips, Technische Rundschau, 31. Jahrgang, 1970
8. F.A. KNIJPERS, H.H. van MAL ; J. Less-Com. Metals, Elsevier Sequoia SA, Lausanne, 23 (1971), p. 395-398
9. ECKERT, ATZ, 69 (1967) p. 301
10. M. HANSEN, Constitution of Binary Alloys, Mc Graw Hill, Book Company, New York 1958, p. 511 f (Co), p. 565 (Cr), p. 643 (Cu), p. 725 (Fe), p. 800 (Ni), p. 957 (Mn), p. 1240 (V), p. 59 (Ag)
11. NAA-SR-7132 - Rapport, Atomics International, USA, Clearinghouse, Springfield, Va. 22151, USA
12. J.P. GOMIS, Revue Générale d'Electricité, Tome 81, No 1 (1972) p. 63.74
13. J. O'M. BOCKRIS, D. DRAZIC, Electrochemical Science 1972, Taylor and Francis Ltd., London
14. W. VIELSTICH, Brennstoffelemente, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse, 1965, p. 45 f.
15. W. VIELSTICH, voir 14., p. 49 f.
16. GMELIN, 8. Auflage, Kalium I 230
17. W. MUELLER, J.P. BLACKLEDGE, G.G. LIBOWITZ, Metal Hydrides Academic Press, New York, London, 1968

18. W. FORKER, Elektrochemische Kinetik, Akademie-Verlag Berlin, 1966, p. 129
19. F.v. STURM, Elektrochemische Energieerzeugung, Verlag Chemie, 1969, p. 81
20. H. BUCHNER, M.A. GUTJAHR, K.D. BECCU, H. SÄUFFERER, Z. f. Metallkunde, 63 (1972) 498 f.
21. H.P. STÜWE, Einführung in die Werkstoffkunde, Bibliographisches Institut Mannheim, Wien, Zürich, 1969
22. M. SCHAEFER, Thèse, 1969, Institut für technische Physik, T.U. Braunschweig
23. G.G. LIBOWITZ, H.F. HAYES, T.R.P. GIBB Jr., J. Phys. Chem. 62 (1958) 76
24. J. REILLY, R. WISWALL, S. ARONSON, Metal Hydrides, voir 17
25. D'ANS LAX, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 1967, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York
26. K.J. VETTER, Elektrochemische Kinetik, Springer-Verlag, 1961
27. W. FORKER, voir 18, p. 86
28. W. VIELSTICH, voir 14, p. 21
29. J. O'M. BOCKRIS, D. DRAZIC, voir 13, p. 101
30. D. BERNDT, Electrochimica Acta, 1965, vol. 10, p. 1067-1075
31. J. EULER, W. NONNENMACHER, Electrochim. Acta, 1960, 2, p. 268-286
32. W. FORKER, voir 18, p. 57
33. K.J. VETTER, voir 26, p. 81
34. K.J. VETTER, voir 26, p. 313
35. H. GRUBITSCH, F. FRENZEL, Electrochimica Acta, 1970, vol. 15, p. 812-813
36. W. VIELSTICH, voir 14, p. 72

37. G. WEDLER, Adsorption, Verlag Chemie, 1970, p. 47
38. E. JOACHIM, B. STRUCK, H. LAUER, W. VIELSTICH, Thèses, Université de Bonn, 1961
39. J. O'M. BOCKRIS, A.K.N. REDDY, Modern Electrochemistry, Plenum Press, New York, vol. 2, p. 878
40. M.A. GUTJAHR, H. BUCHNER, K.D. BECCU, R. MONNIER, J. AUGUSTINSKY, 23rd Meeting SIE, Stockholm 1972, Conférence

